

**Reaktionen
von Triphenylalkylidenphosphoranen
mit Acetylen-carbonsäureestern**

von

Alois Franz Kirschner

aus

Nemes/Böhm. Leipzig

1974 # 361

Reaktionen von Triphenylalkylidenphosphoranen mit Acetylen-carbonsäureestern

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Alois Franz Kirschner

aus

Niemes/Böhm. Leipa

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19.7.1974

Dekan: Prof. Dr. J. Christiansen

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. J. Bestmann

Zweitberichterstatter: Univers. Doz. Dr. E. Vilsmaier

Meiner lieben Mutter

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. J. Bestmann, danke ich für das große Interesse an dieser Arbeit und die Unterstützung durch Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1970 bis Juli 1973 im Institut für organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Mein Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. H. Burzlaff,
Institut für Kristallographie der Universität Erlangen-
Nürnberg, für wertvolle wissenschaftliche Diskussionen
und gute Zusammenarbeit,

Herrn Dr. K. Geibel und Herrn Dr. A. Haag für NMR- und
IR-Sondermessungen und allen, die mich durch die Auf-
nahme der NMR-, IR- und MS-Spektren sowie C-H-Analysen
unterstützt haben:

Frau Brotanek

Frau Gastelhuber

Frau Meloch

Frau Ofner

Fräulein Schmidt

Herr Dipl. Chem. Baudisch

Herr Günthner

Herr Zankel

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
1. Allgemeiner Teil	2
1.1. Darstellung der Phosphonium-Salze	2
1.2. Darstellung von Triphenylphosphin-alkylenen	2
1.3. Struktur und Reaktivität von Tri-phenylphosphinalkylenen	3
1.4. Reaktionen mit Mehrfachbindungen	6
1.4.1. Die Wittig-Reaktion	6
1.4.2. Reaktionen mit der C=C-Doppelbindung	7
1.4.2.1. Bildung von Cyclopropan-Derivaten	7
1.4.2.2. Michael-Addition	8
1.4.2.3. Bildung von α - β -ungesättigten Carbon-säureestern	8
1.4.3. Reaktionen mit der N=N-Doppelbindung	9
1.4.4. Reaktionen mit der C=N-Doppelbindung	10
1.4.4.1. Allen-Synthese	10
1.4.4.2. Wittig-analoge Olefin-Synthese	11
1.5. Reaktionen mit der Dreifachbindung	12
1.5.1. Reaktion mit Nitrilen	12
1.5.2. Reaktionen mit Arinen	12
1.5.3. Reaktionen mit Acetylendicarbon-säuredimethylester	13
1.5.3.1. Zur Reaktion mit der $C\equiv C$ -Dreifach-bindung	13

1.5.3.2.	Der Mechanismus	15
1.5.3.4.	Röntgenstrukturanalysen	19
2.	Eigene Arbeiten	25
2.1.	Vergleich der Reaktivität von Triphenylphosphinimininen und Triphenylphosphoranen	25
2.2.	Triphenylphosphonium-Salze	26
2.2.1.	Darstellung der Triphenylphosphonium-Salze	26
2.2.2.	NMR - spektroskopische Untersuchung der Triphenylphosphonium-Salze	27
2.3.	Umsetzungen von Triphenylphosphoranen mit Acetylen-carbonsäureestern	31
2.4.	Spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsprodukte	36
2.4.1.	Die Kernresonanz-Spektren	36
2.4.2.	Die Infrarot-Spektren	37
2.4.3.	Die UV-Spektren	44
2.4.4.	Umsetzungsprodukte mit anderen Acetylen-carbonsäureestern	49
2.5.	Die Stereospezifität der Reaktion	54
2.6.	Umlagerungen an der C-C-Doppelbindung	58
2.7.	Behinderte Rotation bei stabilen Triphenylpropylidenphosphoranen	59
2.7.1.	Bekannte Beispiele, die mit Kernresonanz-Spektroskopie untersucht wurden.	59
2.7.2.	Die Ermittlung der Energiebarriere	61

2.7.3.	Nachweis gehinderter Rotation bei der γ -ständigen Phenyl-Gruppe	64
2.8.	Optische Aktivitäten	67
2.9.	Chemisches Verhalten	67
2.9.1.	Protonierung	67
2.9.2.	Decarboxylierung	71
2.9.3.	Bromierung	73
2.9.4.	Zersetzung der bromhaltigen Salze	80
3.	Experimenteller Teil	86
3.1.	Darstellung der Phosphonium-Salze	87
3.2.	Darstellung der Alkylidentriphenyl- phosphorane	87
3.3.	Darstellung der Acetylencarbon- säureester	89
3.4.	Umsetzungen von Triphenylphosphoranen mit Acetylencarbonsäureestern	91
3.4.1.	Umsetzungen	91
3.4.2.	Reinigung	92
3.4.3.	Umlagerungen an der C=C-Doppelbindung	92
3.4.4.	Ausbeuteberechnung	92
3.4.5.	Eigenschaften	96
3.5.	Protonierung	96
3.5.1.	Protonierung in Eisessig	96
3.5.2.	Protonierung mit HClO_4	97
3.6.	Decarboxylierung	97
3.7.	Bromierung	99

3.8.	Zersetzung der bromhaltigen Salze	100
3.8.1.	Zersetzung mit Basen	100
3.8.2.	Abbau-Produkte	104
3.8.3.	Nebenprodukte	105
4.	Zusammenfassung	108
5.	Literaturverzeichnis	113

Einleitung

Die Reaktion von Triphenylphosphoranen mit Acetylen-carbonsäureestern war bereits Gegenstand der Dissertation von O. Rothe^{1,3)}. Der Mechanismus der Reaktion wurde von H. J. Bestmann und O. Rothe²⁾ publiziert. Die Stereochemie der gebildeten Verbindungen konnte erst durch zwei Röntgenstrukturanalysen von H. Burzlaff und U. Lingner⁴⁾ entgültig ermittelt werden. Unklar war jedoch, welchen Anteil rotamere Strukturen im Reaktionsgeschehen nehmen. Diese Problematik konnte in der vorliegenden Arbeit entgültig geklärt werden. Bei den Untersuchungen ergab sich ebenfalls, daß hier eines der seltenen Beispiele einer stereospezifischen Reaktion vorliegt. Das chemische Verhalten der gebildeten Verbindungen wurde näher untersucht.

1. Allgemeiner Teil

1.1. Darstellung der Phosphonium-Salze

Triphenylphosphonium-Salze werden meistens durch direkte Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Triphenylphosphin hergestellt. Als Lösungsmittel können Benzol, Nitromethan, Dimethylformamid oder überschüssiges Alkylhalogenid selbst verwendet werden. Feste oder wenig reaktive Halogenide werden in der Schmelze mit Triphenylphosphin umgesetzt.^{5,6,7)}

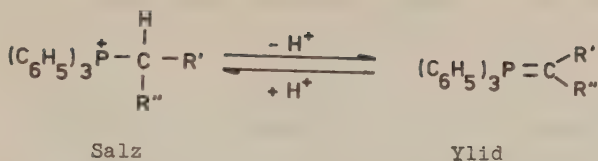


Ein weiteres Verfahren besteht in der Umsetzung von Triphenylphosphin-Hydrobromid mit einem Alkohol unter Wasserabspaltung.⁸⁾

1.2. Darstellung von Triphenylphosphinalkylenen

Die Darstellung der Triphenylphosphinalkylene geschieht am zweckmäßigsten durch Abspaltung eines zum Phosphor- α -ständigen Wasserstoffatoms mit Hilfe einer geeigneten Base. Als Basen werden häufig eingesetzt:

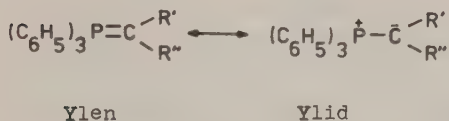
- 1) NaNH_2 in flüssigem NH_3 ⁹⁾
- 2) Li-Organyle in absolutem Äther, Benzol, etc.¹⁰⁾
- 3) NaOH oder KOH in Wasser¹¹⁾
- 4) Dimethylsulfinat in DMSO ¹²⁾
- 5) KOCH_3 , K-tert. Butylat in Benzol, Äther, THF¹³⁾



Dabei liegt ein Gleichgewicht zwischen Phosphoniumsalz und Ylid vor, wobei sich Salz und Ylid wie ein korrespondierendes Säure-Basen-Paar im Sinne von Broensted verhalten.¹⁴⁾

1.3. Struktur und Reaktivität von Triphenylphosphin-alkylenen

Vergleicht man Phosphor-Ylide mit Stickstoff-Yliden, so ist die größere Beständigkeit und Bildungstendenz der Phosphor-Ylide besonders auffallend. Da Phosphor als Element der zweiten Achterperiode über unbesetzte d-Orbitale verfügt, besteht die Möglichkeit zur Überlappung mit einem p-Orbital des Ylid-Kohlenstoffatoms unter Ausbildung eines Resonanzhybrids. Dabei lassen sich folgende Grenzstrukturen, die als Ylid und Ylen bezeichnet werden, angeben:



Aus den in den letzten Jahren durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchungen von stabilen und instabilen Triphenylphosphoranen ergeben sich für die Abstände Phosphor - Kohlenstoff (Phenyl) bemerkenswert konstante Abstände von ca. 1,8 Å, während die Phosphor - Ylid - Kohlenstoff - Abstände in Abhängigkeit von den am

Ylidkohlensstoff befindlichen Resten deutliche Schwan-
kungen zeigen (vergleiche Tabelle I).

Tabelle I: Phosphor - Kohlenstoff - Abstände
von Triphenylphosphoranen

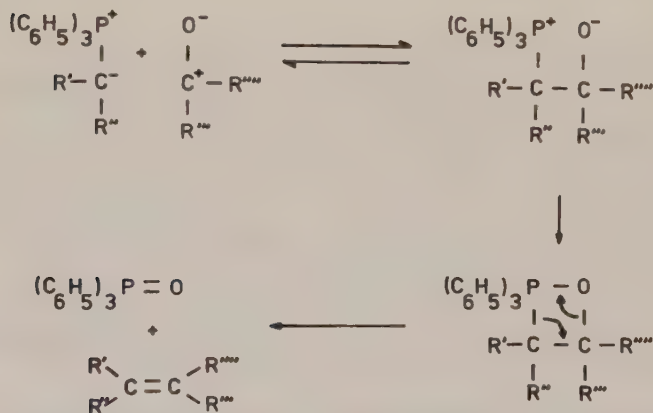
	Ph-P (gemittelt)	C = P	Lit.
$(C_6H_5)_3P=CH_2$	1,823 Å	1,661 Å	15)
$(C_6H_5)_3P=C=C=O$	1,805	1,648	16)
$(C_6H_5)_3P=C=C=S$	1,795	1,677	17)
$(C_6H_5)_3P=C-\overset{\overset{O}{ }}{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ Cl	1,873	1,736	18)
$(C_6H_5)_3P=C-\overset{\overset{O}{ }}{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ J	1,78	1,71	19)
$(C_6H_5)_3P=C-\underset{\underset{H}{ }}{SO_2}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	1,808	1,709	20)
$(C_6H_5)_3P=C=P(C_6H_5)_3$	1,834	1,631	22)
$(C_6H_5)_3P-C\equiv P(C_6H_5)_3$ O C- CF_3 CF_3	1,848	1,760 1,745	21)

1.4. Reaktionen mit Mehrfachbindungen

Seit der Auffindung der Carbonyl-olefinierung durch G. Wittig wurde eine große Anzahl von Reaktionen zwischen Phosphoranen und Substanzen mit elektronisch unterschiedlichen Mehrfachbindungen durchgeführt. Auf einige wichtige Reaktionen wird im folgendem Abschnitt eingegangen.²⁴⁾

1.4.1. Die Wittig-Reaktion⁵⁾

Unter der Wittig-Reaktion versteht man die Bildung eines Olefins aus einem Triphenylphosphinalylen und einem Aldehyd oder Keton unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid. Die C=C-Doppelbindung bildet sich an der Stelle aus, an der sich ursprünglich die Carbonylgruppe befand.

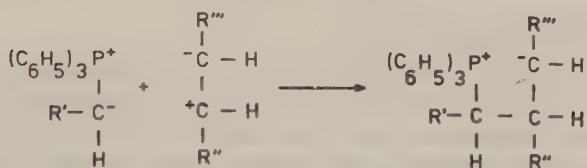


Der Ablauf der Reaktion wird so gedeutet, daß das Triphenylphosphinalkylen aus der Ylid-Form mit der polarisierten C-O-Gruppe der Carbonylverbindung

unter Ausbildung eines Phosphoniumbetains reagiert. Dieses zerfällt über einen instabilen Vierring-Zustand in Triphenylphosphinoxid und Olefin. Diese Reaktion ist nicht stereospezifisch und führt zu einem Z-E-Gemisch. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß bei geeigneter Reaktionsführung^{25,26,27,28)} weitgehend reine Z- oder E-Olefine in guter Ausbeute zu erhalten sind.

1.4.2. Reaktionen mit der C=C-Doppelbindung

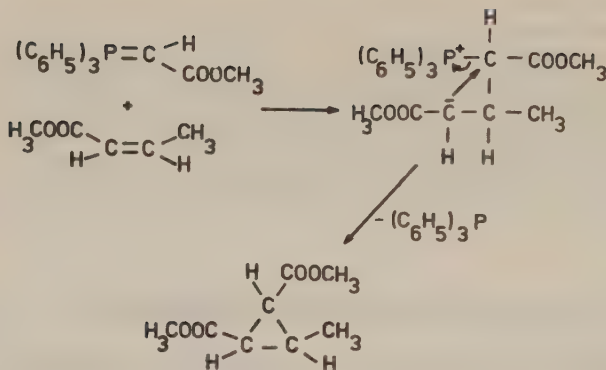
Triphenylphosphinalkylene reagieren mit elektronen-armen C=C-Doppelbindungen unter Bildung eines Betains:



Die instabile Betain-Zwischenstufe reagiert in Abhängigkeit von den Substituenten R'' und R''' der C=C-Doppelbindung zu verschiedenen Produkten weiter.²⁹⁾

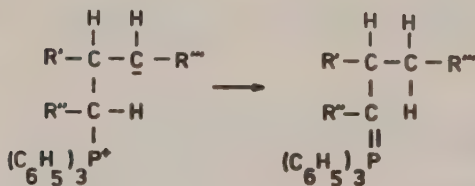
1.4.2.1. Bildung von Cyclopropan-Derivaten

Setzt man Reagenzien mit C=C-Doppelbindungen z. B. Crotonsäureester mit Phosphoranen um, in denen R' nicht elektronenziehend ist, d. h. mit stark nucleophilen Phosphoranen, so stabilisiert sich das Betain unter Abspaltung von Triphenylphosphin und Ringschluß zum Cyclopropan-Derivat:³⁰⁾



1.4.2.2. Michael-Addition

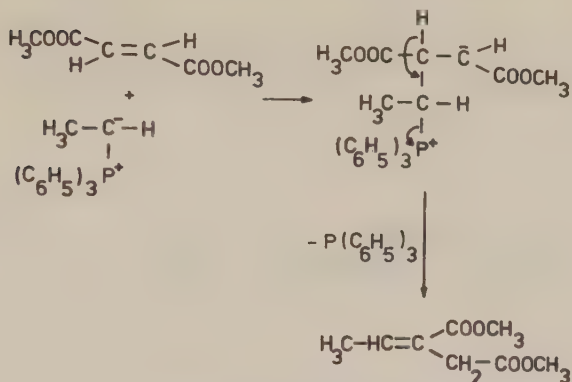
Wirkt der Rest R' am Ylid-Kohlenstoff resonanzstabilisierend, so erfolgt eine Abspaltung des Protons am α -C-Atom und Wanderung zum β -C-Atom. Dabei bildet sich ein neues Phosphoran:³¹⁾



1.4.2.3. Bildung von α - β -ungesättigten Carbonsäureestern

Im Falle von Doppelbindungsreagentien wie Fumarsäureestern stabilisiert sich das Betain unter Triphenylphosphin-Abspaltung und Protonenverschiebung zu

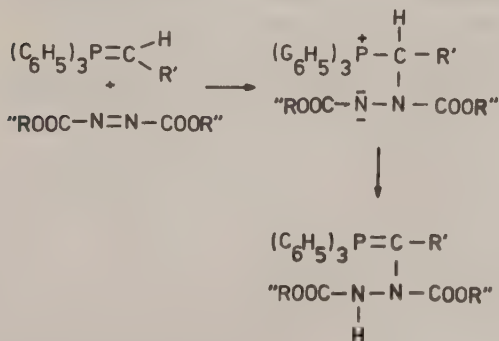
cis-trans-Itaconsäureester-Gemisch:³⁰⁾



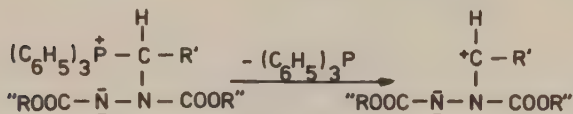
1.4.3. Reaktionen mit der N=N-Doppelbindung

Ebenso wie eine elektronenarme C=C-Doppelbindung kann eine entsprechende N=N-Doppelbindung mit Phosphoranen reagieren.

Löst man auf ein stabiliertes Ylid, wobei R' z. B. -COOCH₃ ist, Azodicarbonsäureester einwirken, so bildet sich ein Betain, das analog zum Mechanismus der Michael-Addition unter Protonenverschiebung in ein stabiles Ylid übergeht:^{31,32,33)}



Nicht resonanzstabilisierte Ylide mit $R' = C_6H_5, CH_3$, reagieren mit Azodicarbonsäureester ebenfalls zunächst unter Betainbildung. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird aus dem Betain Triphenylphosphin abgespalten und ein Azomethinimin gebildet, welches in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Produkten weiter reagiert:

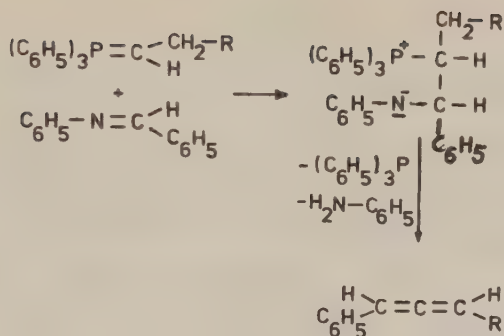


1.4.4. Reaktionen mit der C=N-Doppelbindung

C=N-Doppelbindungen, wie sie z. B. in Schiff'schen Basen vorliegen, sind ebenfalls in der Lage mit Yliden zu reagieren. In Abhängigkeit von den Resten am Ylid gibt es zwei verschiedene Stabilisierungsmöglichkeiten für das Betain.

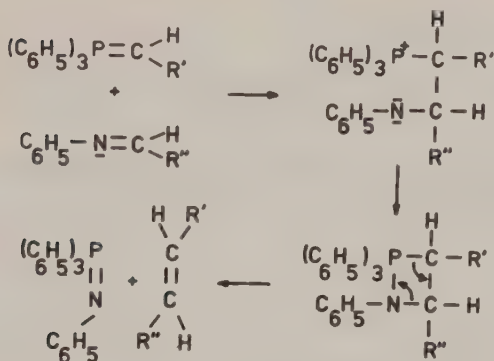
1.4.4.1. Allen-Synthese³⁴⁾

Setzt man ein Ylid mit einer CH_2 -Gruppe am β -C-Atom mit einem Azomethin um, so bildet sich ein Betain, das durch Protonenwanderung in ein neues Ylid übergeht. Dieses Ylid zerfällt in einer zum Hoffmann-Abbau analogen Reaktion zu Allen, Anilin, und Triphenylphosphin:



1.4.4.2. Wittig-analoge Olefin-Synthese³⁴⁾

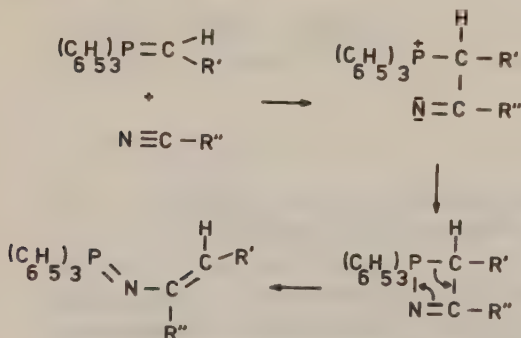
Ylide ohne eine CH_2 -Gruppe am β -C-Atom bilden mit Azomethinen Betaine, die sich über einen Vierring-Mechanismus analog zur Wittig-Reaktion zu Olefinen und Triphenylphosphinimininen umsetzen:



1.5. Reaktionen mit der Dreifachbindung

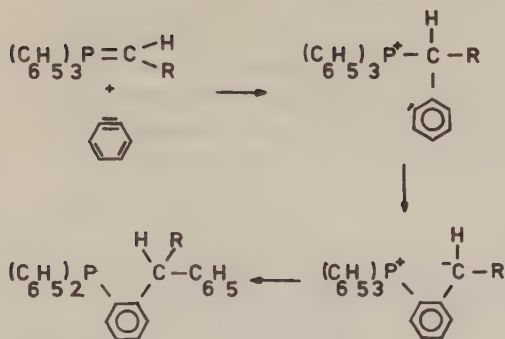
1.5.1. Reaktion mit Nitrilen³⁵⁾

Nitrile lagern sich mit ihrer polaren Dreifachbindung an Phosphorane an und bilden ein Betain, das sich über einen Vierring-Mechanismus in ein stabiles Triphenylphosphinimin umwandelt:



1.5.2. Reaktionen mit Arinen³⁶⁾

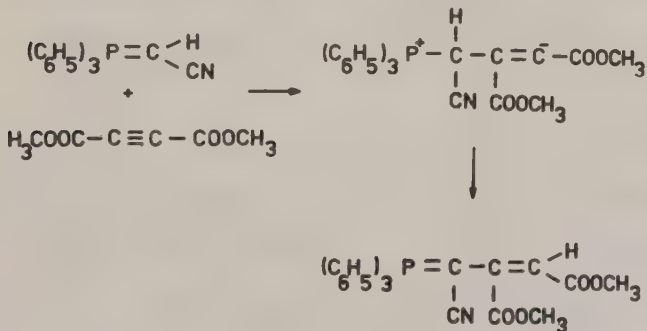
Die stark aktivierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen in Dehydrobenzol (Arin) bilden mit einem Ylid ein Betain. Die Stabilisierung des Betain erfolgt über einen Vierring-Mechanismus und Wanderung einer Phenyl-Gruppe vom Phosphor zum Benzyl-C-Atom:



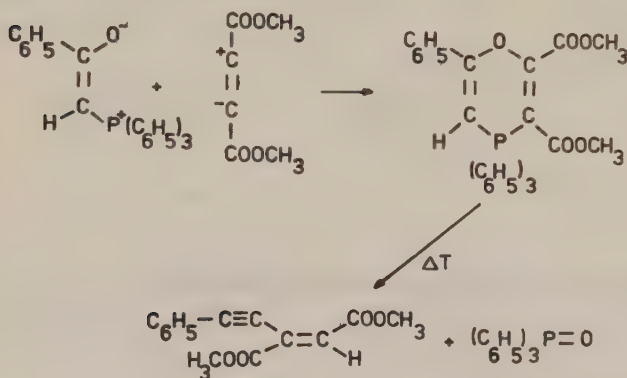
1.5.3. Reaktionen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

1.5.3.1. Zur Reaktion mit der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung

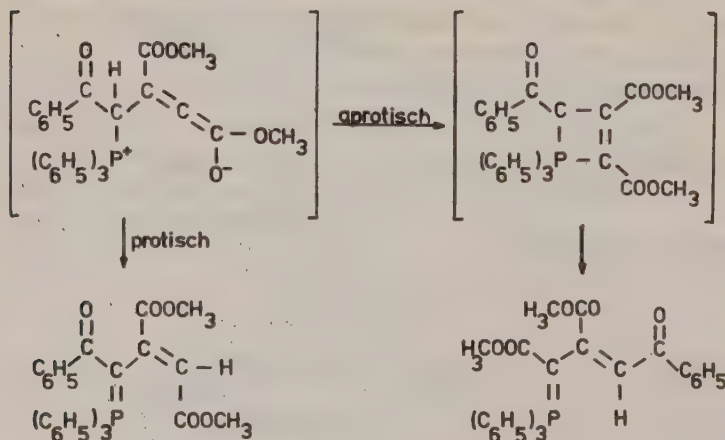
Als erster berichtete S. Trippet³¹⁾ über eine solche Umsetzung in Methanol von Cyanomethylentriphenylphosphoran mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, die einer Michael-Addition gleichkommt:



J. B. Hendrickson³⁷⁾ untersuchte die Reaktion von Benzoylmethyltriphenylphosphoran mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. Ursprünglich postulierte er die Bildung eines phosphorhaltigen Sechs-Ringes, bei dessen Pyrolyse ein Acetylderivat und Triphenyloxid angegeben werden. Experimentelle Angaben zu dieser Reaktion und zur Pyrolyse fehlen:



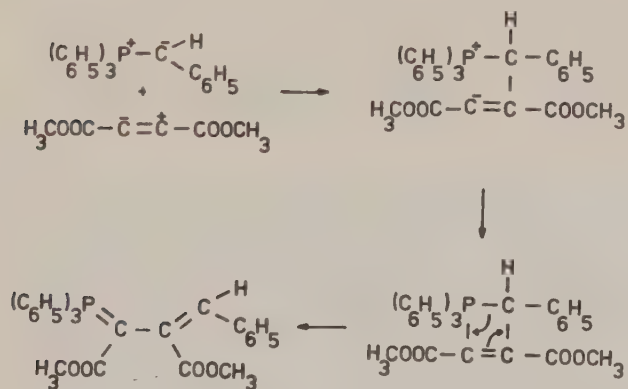
In zwei weiteren Publikationen wird die Sechsring-



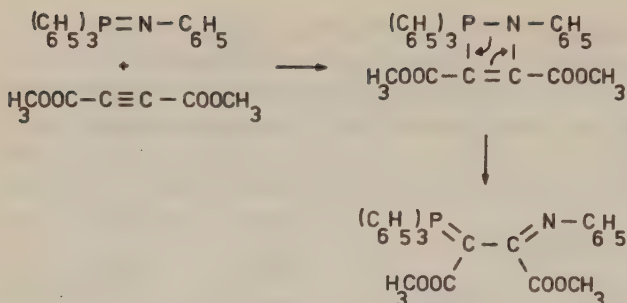
Struktur verworfen und die Bildung unterschiedlicher Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel angegeben.^{38,39)} Der Mechanismus dieser Reaktion wurde jedoch schon von H.J. Bestmann und O. Rothe veröffentlicht.¹⁾

1.5.3.2. Der Mechanismus

Der Mechanismus wird folgendermaßen gedeutet: Das Phosphoran greift in seiner Ylid-Form die aufgerichtete $C\equiv C$ -Dreifachbindung unter Ausbildung eines Betains an. Im zweiten Schritt entsteht ein Cyclophosphabutene, das unter Elektronenverschiebung und gleichzeitiger Ringöffnung ein neues, stabiles Ylid ergibt:



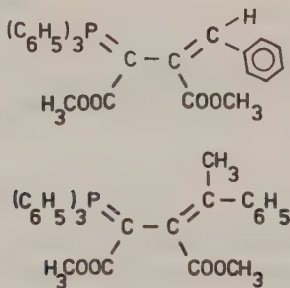
Fast gleichzeitig wurde von G. W. Brown^{40,41)} ein analoger Mechanismus für die Umsetzung von Triphenylphosphinphenylimin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester formuliert:

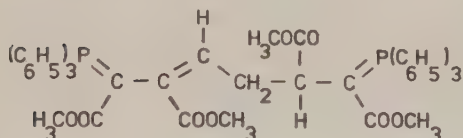
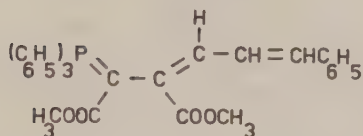
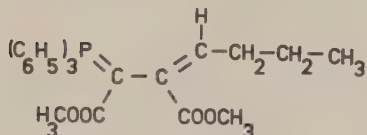
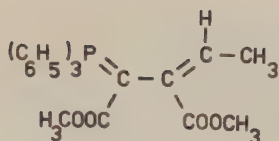


Ein entsprechender Mechanismus wurde von E. Zbiral für die Umsetzung von Yliden mit Arinen angegeben (vergleiche 1.5.2.).

In der Dissertation von O. Rothe³⁾ wird gezeigt, daß in aprotischen Lösungsmitteln, unabhängig von der Art der Reste R' und R'', in Yliden von der Struktur $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}^+\text{R}^-$ stets nur ein Reaktionsprodukt erhalten wird, dessen Bildung sich zwanglos aus dem Vierring-Mechanismus erklärt.

Tabelle II: Von O. Rothe dargestellte Verbindungen

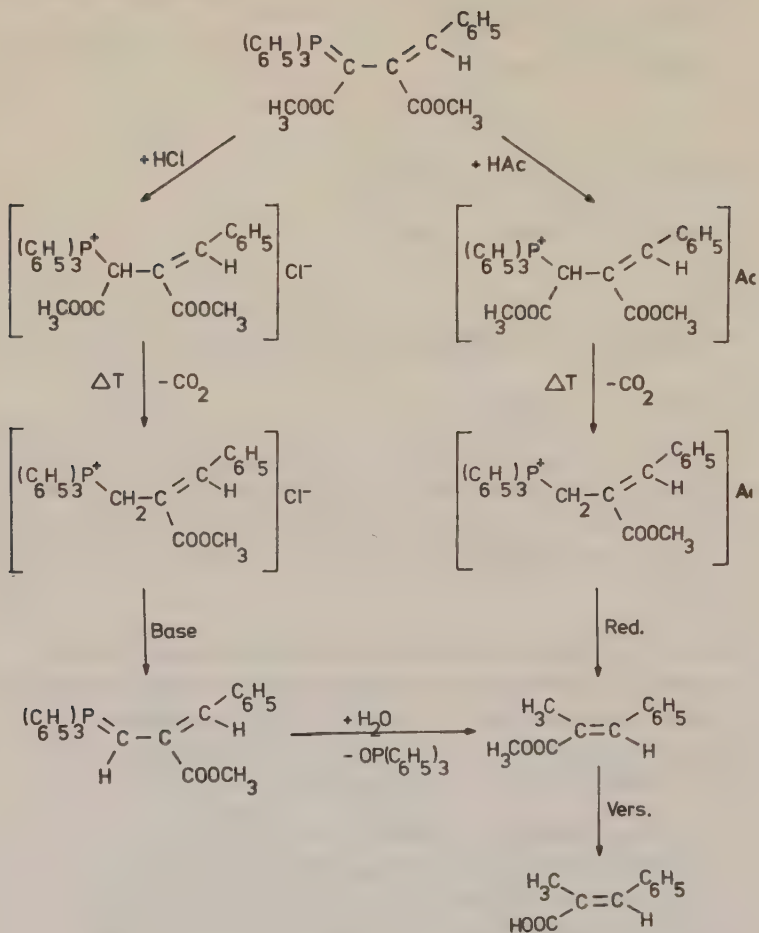




Neben der spektroskopischen Untersuchung wurde die der Umsetzungsprodukte von Phenylmethylen triphenylphosphoran mit Acetylendicarbonsäuredimethylester durch Abbaureaktionen bewiesen. Dazu wurden drei verschiedene Wege eingeschlagen, die zu folgenden Ergebnissen führen:

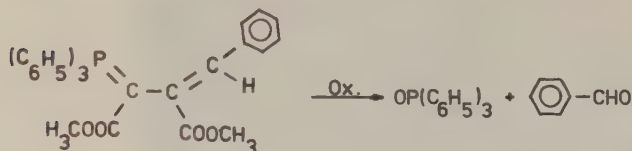
- a) Decarboxylierung mit nachfolgender Ylidspaltung. 1,2-Dicarbomethoxy-3-phenylpropyldentriphenylphosphoran wird durch Chlorwasserstoff in Benzol in das entsprechende Phosphonium-Salz übergeführt, das durch Kochen decarboxyliert und in ein neues Phosphoniumsalz übergeht. Bei Einwirkung von wässriger Natronlauge entsteht ein neues Ylid. Unter den herrschenden Bedingungen tritt alkalische Hydrolyse zu Triphenylphosphinoxid und α -Methylzimtsäure ein.

Reaktionsschema I:

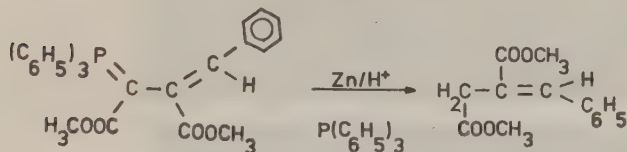


Wird 1,2-Dicarbomethoxy-3-phenylpropylidentriphenylphosphoran in Eisessig erwärmt, tritt ebenfalls Salz-
bildung und Decarboxylierung ein. Behandelt man das
Salz mit Zink/Eisessig, so resultiert auch α -Methyl-
zimtsäure.

- b) Die oxydative Spaltung mit OsO_4 , NaJO_4 oder Peressigsäure ergibt neben Ph_3PO immer Benzaldehyd. Bei einer Verbindung, die über eine Michael-Addition entstanden ist, sollte Benzaldehyd nicht als Abbauprodukt entstehen.



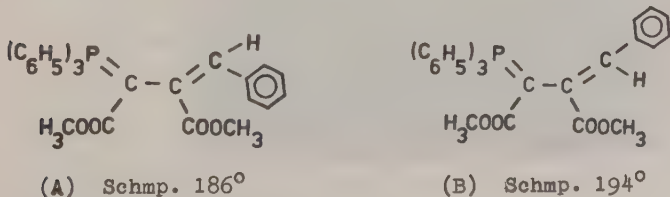
- c) Die reduktive Spaltung wurde in Methylenchlorid-Lösung mit Zink-Eisessig vorgenommen:

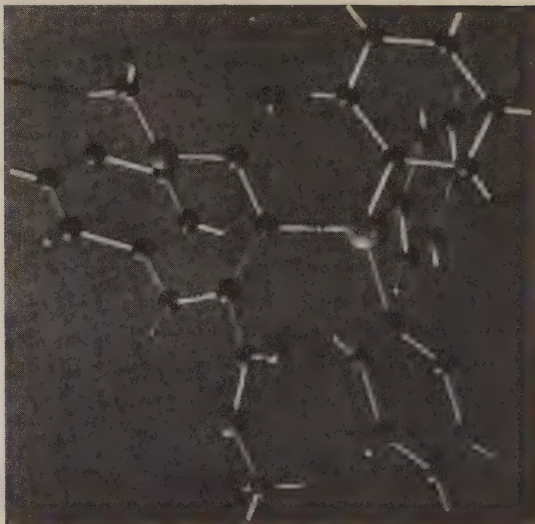


Als Produkt isoliert man Triphenylphosphin und Benzalbersteinsäuredimethylester. Auch dieses Ergebnis spricht gegen einen Michael-Additions-Mechanismus.

1.5.3.4. Röntgenstrukturanalysen

Das Ylid (A) läßt sich an der C=C-Doppelbindung durch Erhitzen über den Schmelzpunkt umlagern. Man kommt zu einer zweiten Form (B):





Molekülmodell der trans-(Z)-Form (B)

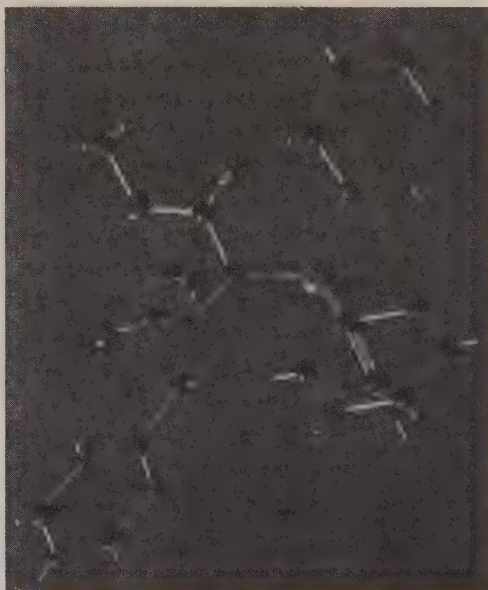


Abb. I:
Molekülmodell der cis-(E)-Form (A)

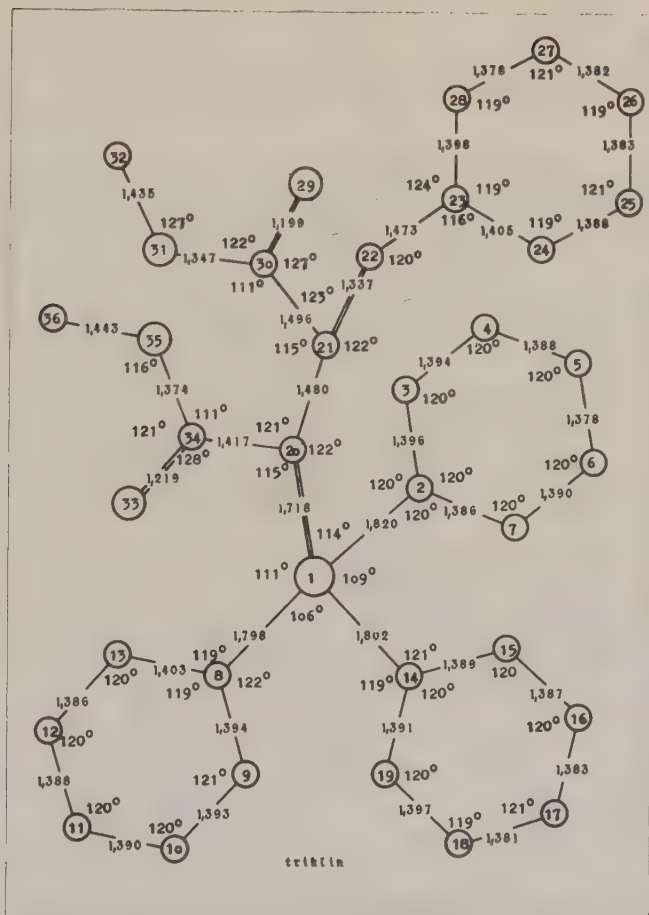


Abb. IIa: Winkel und Abstände von E-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (A) in Tab. VIII: (1b)

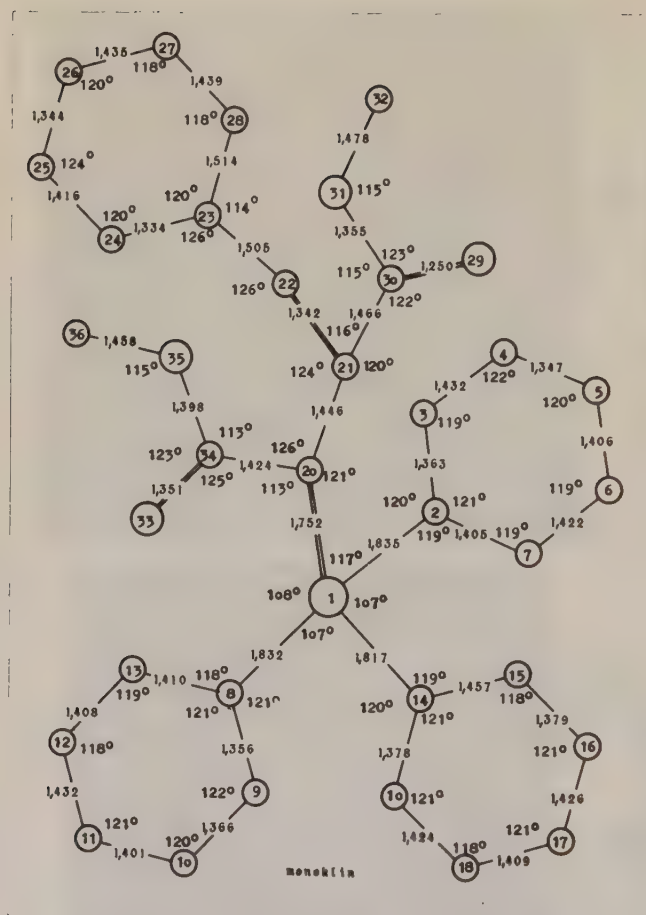


Abb. IIb: Winkel und Abstände von Z-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (B) in Tab. VIII: (1c)

Von beiden Formen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.⁴⁾

Im folgenden Text wird von der in der Kristallographie üblichen Benennung der einzelnen Atome mit Nummern Gebrauch gemacht.

Die Überführung der niedrigschmelzenden Form (A) in die höherschmelzende (B) läßt sich mit drei Drehungen um jeweils 180° beschreiben:

- 1) Der zum Phosphor (1) β -ständige Ester, gebildet aus den Atomen (29)-(32), wird um die Achse (20)-(21) gedreht.
- 2) Die zweite Drehung erfolgt in der β -Estergruppe um die Achse der Atome (21)-(30).
- 3) Drehung an der Achse (21)-(22), welche die C=C-Doppelbindung ausbildet.

Einige wesentliche Unterschiede der beiden Formen in den Atomabständen, wie sie für das Verständnis der Stereochemie und der Rotameren wichtig sind, zeigt die Tabelle III.

Tabelle III: Unterschiedliche Bindungslängen (A)
in den Formen (A) und (B)

Bindung			Form	
			(A)	(B)
γ -lid	P=C	(1)-(20)	1.718	1.752
α -Ester	C-C	(20)-(34)	1.417	1.424
	C=C	(34)-(33)	1.219	1.351
	C-O	(34)-(35)	1.374	1.398
	C-O	(35)-(36)	1.458	1.443
β -Ester	C-C	(21)-(30)	1.496	1.466
	C=O	(30)-(29)	1.190	1.250
	C-O	(30)-(31)	1.347	1.350
	C-O	(31)-(32)	1.435	1.478
	C=C	(21)-(22)	1.337	1.342
	C-C	(22)-(23)	1.473	1.505

Kristallstrukturdaten der cis-(Z)-Form (A)

$$\begin{aligned}
 a_o &= 11,31 \text{ \AA} & a &= 109,07^\circ & V &= 1277 \text{ \AA}^3 \\
 b_o &= 12,56 & &= 107,05 & Z &= 2 \\
 c_o &= 9,96 & &= 80,15
 \end{aligned}$$

Raumgruppe $P1$ triklin

Kristallstrukturdaten der trans-(E)-Form (B)

$$\begin{aligned}
 a_o &= 10,06 \text{ \AA} & \beta &= 114,2^\circ \\
 b_o &= 17,61 & V &= 1298 \text{ \AA}^3 \\
 c_o &= 8,08 & Z &= 2
 \end{aligned}$$

Raumgruppe $P2_1$ monoklin

2. Eigene Arbeiten

2.1. Vergleich der Reaktivität von Triphenylphosphiniminen und Triphenylphosphoranen

In einer Reihenuntersuchung der Reaktion verschiedener Triphenylphosphinimine mit Acetylendicarbonsäuredimethylester konnte G. W. Brown⁴¹⁾ die elektronisch bedingten Substituenteneinflüsse auf die Reaktivität zeigen.

Ersetzt man den Stickstoff in den Phosphiniminen durch eine =CH-Gruppe und untersucht diese Phosphorane auf ihre Reaktivität gegenüber Acetylendicarbonsäuredimethylester, so sollte man analoges Verhalten erwarten. Um eine vergleichende Betrachtung anzustellen war die Synthese der in Tabelle V angegebenen Triphenylphosphonium-Salze und der daraus resultierenden Triphenylphosphorane notwendig.

Tabelle IV: Vergleich der Reaktivität von Triphenylphosphiniminen und Triphenylphosphoranen

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$	(+)	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	(+)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ph}$	(+)	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$	(+)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	(+)	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	(+)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	(-)	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	(-)

(+) reagiert,

(-) reagiert nicht mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Es ergibt sich, wie im Folgenden gezeigt wird, daß die Reaktivität der Phosphorane im gleichen Maße wie die der Imine von den Substituenten abhängt. Als Reaktionspartner wurde, wie von Brown durchgeführt, Acetylen-

dicarbonsäuredimethylester verwendet. In allen Fällen beobachtet man bei der Reaktion einen analogen Mechanismus und es entstehen analoge Produkte.

2.2. Triphenylphosphonium-Salze

2.2.1. Darstellung der Triphenylphosphonium-Salze

Die für diese Arbeit benötigten Triphenylphosphonium-Salze wurden, soweit bekannt, nach Angaben in der Literatur hergestellt (Vergleiche Tabelle V). Dabei wurden einige bisher noch nicht beschriebene "Benzylsalze" mit verschiedenen Alkylresten am Phenylring erstmals hergestellt. Die Synthese dieser Salze erfolgte nach zwei Varianten.

Variante A

Monobromierung der entsprechenden Xylole bzw. von Mesitylen mit Bromsuccinimid⁴²⁾ und Umsetzung der Bromide in benzolischer Lösung mit Triphenylphosphin zum Salz.

Variante B

Bromierung der substituierten Aromaten am Phenylring,⁴³⁾ anschließend Grignard-Reaktion mit CO_2 zu substituierten Benzosäuren, die mit LiAlH_4 zu den Benzylalkoholen reduziert wurden. Die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe wurde mit PBr_3 ⁴⁴⁾ in die $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe umgewandelt. Die so erhaltenen Bromide wurden in benzolischer Lösung mit Triphenylphosphin zu Salz umgesetzt.

Eine Übersicht, welcher Syntheseweg bei welcher Verbindung angewandt wurde, findet sich in Tabelle V.

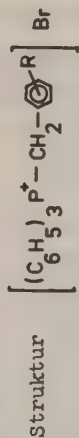
2.2.2. NMR - spektroskopische Untersuchung der Triphenylphosphonium-Salze

Protonenresonanzspektren von Phosphonium-Salzen unter Berücksichtigung der Phosphor-Long-range-Kopplung wurden in der Literatur bereits publiziert.^{45,46)} Erst später konnte man zeigen, daß die CH_3 -Gruppe in den "Tolylsalzen" durch Long-range-Kopplung mit dem Phosphor in ein Dublett aufgespalten wird.⁴⁷⁾ Derartige Salze sind die bisher einzigen bekannten Verbindungen in der organischen Chemie, die eine Kopplung über ein System von sieben Bindungen zeigen. In der folgenden Tabelle V sind die NMR-Werte einiger beschriebener Salze zum Vergleich zu den in dieser Arbeit dargestellten Salzen aufgeführt.

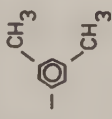
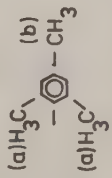
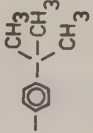
In der Literatur⁴⁷⁾ wird die chemische Verschiebung der CH_2 -Gruppe als sehr stark abhängig von Konzentration und Lösungsmittel angegeben. Bei den eigenen Messungen konnte diese Aussage nicht bestätigt werden. Die Lage der Signale erwies sich als konstant, auch bei einer Konzentrationsänderung von 100 mg auf 50 mg in 0,4 ml CDCl_3 konnte keine Abweichung gefunden werden. Die Lösungsmittelabhängigkeit wurde nicht überprüft.

Bei mehrfach methylsubstituierten Phenylresten, wie in den Salzen (5) und (6) tritt keine wechselseitige Beeinflussung der Methylgruppen im NMR-Spektrum auf. Dies sieht man an der Tatsache, daß die Signale der Methylgruppen dieser beiden Salze mit denen der drei "Tolyl"-Salze (2), (3) und (4) die gleichen τ -Werte aufweisen. Analog verhalten sich auch die durch den Phosphor bedingten Aufspaltungen der CH_3 -Signale. Bei Salze(12) findet man nur eine Bandenverbreiterung. Im Salz (7) findet man selbst bei fünffacher Dehnung keine Long-range-Kopplung mehr.

Tabelle V: Kernresonanzspektren von Phosphonium-Salzen der



Nr.		τ I, II -CH ₂ -	τ I, II P-CH ₂ -	τ I, II -CH ₃	τ I, II P-CH ₃	Schmp.	Lit.	III
1		4.71	14.1	---	---	295°	46)	A
2		4.85 (4.67)	14.3 (14.0)	7.85 (7.75)	2.2 (2.6)	253	46)	A
3		4.90 (4.62)	14.5 (14.1)	7.85 (7.85)	0.5 (0.5)	271	46)	A
4		5.05 (4.65)	14.2 (14.0)	8.21 (8.25)	1.5 (1.3)	252	46)	A

5		5.00	13.5	8.00	0.5	285		A
6		4.85	14.3	a) 8.20 b) 7.70	0.7 2.2	227		B
7		4.90	14.5	8.80	---	219		B



Nr.		-CH ₂ -	P-CH ₂ -	-CH ₃	P-CH ₃	Schmp.	Lit.	c)
11		(1.72)	(17.9)	---	---	230°	46)	
12		---	---	7.75	1.3	226		

I) Zahlen in Klammern: Vergleichswerte aus der Literatur; aufgenommen bei 38° CDCl₃-TMS

II) Eigene Werte: aufgenommen bei 23° CDCl₃-TMS 100 mg/0,4 ml

III) Darstellungsmethode siehe 2.2.1.

2.3. Umsetzungen von Triphenylphosphoranen mit Acetylen-carbonsäureestern

Mit den üblichen spektroskopischen Untersuchungsmethoden ist eine Beurteilung der Länge und der Elektronendichte der P=C-Bindung in Phosphoranen zur Zeit nicht möglich. Daher lassen sich keine genauen Voraussagen über die Reaktivität der Phosphorane machen.

Bei Acetylen-carbonsäureestern ist durch IR-spektroskopische Untersuchung der C≡C-Schwingung dagegen möglich, auf die Elektronendichte zu schließen.⁴⁸⁾ Die Reaktivität der Ester wird nicht ausschließlich von der Elektronendichte der C≡C-Dreifachbindung bestimmt, selbst bei sehr hoher Elektronendichte können sterische Einflüsse die Reaktion unmöglich machen.

Tabelle VI: Lage der C≡C-Schwingungen bei
Acetylen-carbonsäureestern

IR

(29)	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2126.5 cm ⁻¹
(30)	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2248.0
(31)	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2228.0
(32)	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	2257.0

Fortsetzung von Tabelle VI

RA

(33)	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$	2243.0 cm^{-1}
------	---	-------------------------

Eine Übersicht über die Reaktivität von Triphenylphosphoranen mit Acetylen-carbonsäureestern zu 1-Carbomethoxypropylidentriphenylphosphoranen gibt Tabelle VII.

Aus Tabelle VII ergibt sich folgende Abstufung der Reaktivität:

Während Acetylendicarbonsäuredimethylester mit allen instabilen Yliden und fast allen stabilen Yliden, mit Ausnahme von (22a), (23a) und 24a), reagiert, geht Phenylacetylen-carbonsäuremethylester nur noch eine Reaktion mit instabilen Phosphoranen ein, die einen Phenyl-Rest tragen. Im Falle des Acetylenmonocarbonsäuremethylester werden mit einigen stabilen und den meisten instabilen Yliden Produkte gebildet, die jedoch sehr zersetzlich sind.

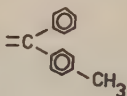
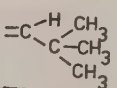
Tertolsäuremethylester kann nur mit Benzylidentriphenylphosphoran in der gewünschten Weise umgesetzt werden, während tert. Butylacetylen-carbonsäuremethylester in keinem Fall eine Reaktion eingeht.

Tabelle VII: Umsetzungen von Triphenylphosphoranen
mit Acetylen-carbonsäureestern



Nr.	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{C} \\ \text{R}'' \end{array}$	-R''' b)				Lit.	Darst.a)
		CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	Ph		
1a	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	+	+	+	+	5.7	C
2a-7a	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{R} \end{array}$	+	(+)	(+)	(+)	anal. 5.7	C
8a	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	+				49	C
9a	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{array}$	+		-	-	50	D
10a	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	+		-	+	1	C
11a	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	+	-	-	-	51	C

Fortsetzung von Tabelle VII

12a		+	-	-	-	anal. 51	C
13a	=CH_2	+	+	-	-	5	C
14a	$\text{=C}^{\text{H}}\text{-CH}_3$	+	+	-	-	52	C
15a	$\text{=C}^{\text{H}}\text{-CH}_2\text{CH}_3$	+	+	-	-	52	C
16a	$\text{=C}^{\text{CH}_3}\text{-CH}_3$	+	+	-	-	52	C
17a		+		-	-	53	C
18a	$\text{=C}^{\text{H}}\text{-S-CH}_3$	+				54	C
19a	$\text{=C}^{\text{H}}\text{-S-}$ 	+				55	C
20a	$\text{=C}^{\text{H}}\text{-COOCH}_3$	+	(+)	-	-	11	D
21a	$\text{=C}^{\text{CH}_3}\text{-COOCH}_3$	+	(+)	-	-	11	D
22a	$\text{=C}^{\text{C}_6\text{H}_5}\text{-COOCH}_3$	-	-	-	-	56 57	D

Fortsetzung von Tabelle VII

23a	$\text{=C} \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$	-	-	-	-	58	D
24a	$\text{=C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \end{matrix}$	-	-	-	-	20	D
25a	$\text{=C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	+	-	-	-	59	D
26a	$\text{=C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	+	-	-	-	60	D
27a	$\text{=N} - \text{C}_6\text{H}_5$	+	-	-	-	61	-

a) Darstellung der Ylide 1a - 26a

C: mit $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$

D: mit NaOH/HOH

b) + reagiert,

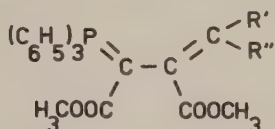
(+) reagiert, nur auf Reaktivität überprüft
oder ölige, instabile Produkte

- reagiert nicht

2.4. Spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsprodukte

2.4.1. Die Kernresonanz-Spektren

Die bei der Umsetzung von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit Triphenylphosphoranen entstehenden 1,2-Dicarbomethoxypropylidentriphenylphosphorane



lassen im Kernresonanzspektrum vier unterschiedliche Signalgruppen erwarten. Die Aromatenmultipletts erscheinen konstant im Bereich zwischen 1,8 - 2,8 τ . Die Estermethylgruppen erzeugen zwischen 6 - 7 τ ein komplexes Signal. Auf Grund der zum Phosphor α -ständigen Estergruppe werden in den meisten Fällen nicht die zu erwartenden Singulettts beobachtet, sondern eine komplexe Bande. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Spektren ergeben sich genauere Aussagen. Eine Diskussion erfolgt weiter unten (2.7.).

In den Fällen, in denen ein olefinisches Proton (R=H) vorhanden ist, findet man von 5,45 τ bis in den Bereich der Aromatensignale ein Dublett, das durch Long-range-Kopplung mit dem Phosphor entsteht.

Alkyl- oder TolyI-Gruppen (R') ergeben wie zu erwarten Signale zwischen 7,70 und 9,45 τ . Auch hier läßt sich noch Long-range-Kopplung nachweisen.

Alle Substanzen wurden in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard vermessen. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde immer die gleiche Konzentration,

100 mg/0,4 ml gewählt. Bei einem Teil der Messungen der Temperaturabhängigkeit wurde die CDCl_3 -Lösung mit CS_2 im Verhältnis 1 : 4 verdünnt, um die Arbeit bei tieferen Temperaturen zu ermöglichen. Eine Bandenverschiebung wurde nicht beobachtet.

Eine Übersicht über die gemessenen spektralen Werte gibt Tabelle VIII.

2.4.2. Die Infrarot-Spektren⁶²⁾

In den Verbindungen, wie sie in Tabelle VIII aufgeführt sind, lassen sich drei Bandengruppen klar zu Strukturelementen zuordnen.

1) Die Aromaten-Schwingungen

Die Aromaten zeigen bei 3030 cm^{-1} scharfe Absorptionen, die von den C-H-Valenzschwingungen herrühren. Die Banden der C=C-Ringschwingungen liegen bei $1625 - 1575$, $1525 - 1475$, und um 1450 cm^{-1} .

Die C-H-Wagging-Schwingungen sind im Bereich von $790 - 690 \text{ cm}^{-1}$ als starke Banden zu finden.

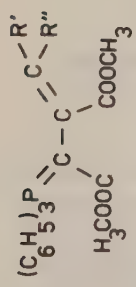
2) Die P-C-Schwingungen

Zwei recht lagekonstante Banden wurden bei einer Reihe von aromatischen Phosphorverbindungen gefunden⁶³⁾ und P-C-Phenylschwingungen zugeordnet. Sie sind sehr scharf, aber nur von mittlerer Intensität und liegen bei $1450 - 1435$ und $1005 - 995 \text{ cm}^{-1}$.

3) Die Schwingungen der Estergruppen

Der hier beschriebene Typ von Verbindungen besitzt

Tabelle VIII: Spektrale Meßwerte von
1,2-Dicarbomethoxy-3-
aryl(alkyl)-triphenyl-
phosphoranen



R' = H, Alkyl, Aryl

R'' = Alkyl, Aryl

Ylid Nr.	R' =C R''	NMR				IR	UV		Schmp. °C	Lit.
		τ -OCH ₃	τ =C-H	τ PH	τ -CH ₃		λ	log ϵ		
1	b	6.5-6.8	4.15	6	-	1695 1608 1592	226 272 335	4.44 (sh) 3.83	186	3
	c	6.5-6.9	x)	-	-	1705 1605	223 267 360	4.49 4.17 3.47	194	3
2	b	6.4-6.9	4.15	5	7.85	1686 1605 1587	225 335	4.45 3.89	198	
	c	6.5-6.9	x)	-	7.75	1686 1621	223 285	4.50 4.20	219	
3	b	6.4-6.8	4.15	6	7.90	1706 1618	226 337	4.51 3.86	163	
	c	6.5-6.9	4.10	6	7.90	1710 1635	225 330	4.52 3.82	142	

4	b		6.5-6.8	4.10	5	8.00	1739 1710 1626 1621	227 327	4.44 3.69	215	
	c		6.5-7.0	x)	-	8.20	1710 1613	224 260 267	4.54 (sh) 3.14	176	
5	b		6.4-6.8	4.05	6	7.90	1705 1620 1600	223 335	4.47 3.77	176	
	c		6.5-6.9	x)	-	7.85	1700 1600	223 283 360	4.49 (sh) 3.41	186	
6	b		6.6-7.0	x)	-	b) 7.90 a) 8.10	1705 1645 1605	224 275	4.56 (sh)	187	
	c		6.2-6.8	x)	-	a) 8.35 b) 7.70	1705 1640 1600	223 275	4.51 3.96	212	
7	b		6.5-6.8	4.10	6	8.85	1705 1625 1600	226 335	4.45 3.82	176	
	c		6.5-6.9	x)	-	8.75	1695 1625 1600	223 283	4.44 4.21	198	
8	b		6.5-6.8	3.50	5	-	1690 1625	223 347	4.65 4.02	197	
	c		6.2-7.0	3.40	5	-	1710 1640 1590	223 310	4.67 3.94	110	

15	b	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	6.3-7.0	4.70	11.0	9.45 0.50	1705 1620 1590	225 268 273	4.45 (sh) 3.71	158	
	c		6.4-6.9	3.20	11.0	8.95 0.50	1695 1610	225 268 273	4.69 (sh) 3.68	152	
16	b	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.4-6.9	-	-	8.20 12.00 8.25 11.50	1685 1595	225 243	4.32 3.34	170	
17	b	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.2-6.9	4.85	8.8	9.30	1695 1595	227 273	4.42 3.68	162	
18	b	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	6.3-6.9	3.55	-	7.95	1690 1625	223 286 335	4.43 3.96 3.51	176	
	c		6.4-7.0	x)	-	7.70	1690 1605	225 286	4.46 4.12	197	
19	b	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	6.4-6.8	3.00	11.0	-	1685 1610	222 294 357	4.44 3.98 3.94	168	
	c		6.4-6.9	x)	-	-	1705 1605	225 294	4.54 4.22	148	

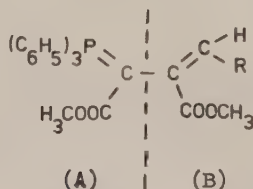
20	b $\text{=C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$	6.1-6.8	5.45	2.0	-	1685 1605	225 342	4.49 3.72	156	
		6.4-6.7	3.85	1.0	-	1695 1605 1575	225 350	4.44 3.43	112	
21	b $\text{=C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$	6.4-6.8	-	-	8.25 2.50	1700 1635 1625	225 345	4.45 3.42	70	
25	b 	6.25-6.8	-	-	-	1725 1686 1580	226 395	4.50 4.19	157	
26	b 	6.2-7.0	-	-	-	1720 1705 1625	225 250 430	4.52 (sh) 3.92	210	40.41
27	b $\text{=N} - \text{C}_6\text{H}_5$	6.55-6.75	-	-	-	1710 1655 1560	225 275	4.51 4.06	198	40.41

x) Proton liegt im Aromatenbereich

2.4.3. Die UV-Spektren^{48,65,66)}

In den untersuchten, komplexen Molekülen sind als Chromophore die Carbonylgruppe, die C=C-Doppelbindung und Phenylreste vorhanden. Sind solche Chromophore miteinander in einem konjugierten System verbunden, so findet man Rotverschiebung der Banden bei gleichzeitiger Vergrößerung der Extinktion. Eine weitere Veränderung erfahren die Spektren noch durch sterische Effekte, besonders durch Verdrillung des Gesamtmoleküls, da dadurch das Ausmaß der Konjugation beeinflusst wird.

Für die Diskussion der Spektren ist es zweckmäßig, das Molekül in zwei Teile zu zerlegen:



Teil (A) stellt die "Betain-Einheit" dar, Teil (B) einen $\alpha\beta$ -ungesättigten Ester. Als Modellsubstanz für die "Betain-Einheit" kann Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran (23a) dienen. Das UV-Spektrum dieser Verbindung ist in Abb. III wiedergegeben. Es zeigt ein Maximum bei 220 m μ , das vom n- π^* -Übergang der Carbonylgruppe herrührt. Ferner ist noch der π - π^* -Übergang der Phenylreste und ein schwach ausgeprägter n- π^* zu erkennen. Eine Substitution des H-Atoms vom Ylid-Kohlenstoffatom durch eine Alkylgruppe zeigt keinen Einfluß auf das Spektrum.

Als Modellsubstanz für Teil (B), der einem $\alpha\beta$ -ungesättigtem Ester entspricht, wurde α -Methylzimtsäure-

methylester verwendet. Im UV-Spektrum dieser Verbindung, die in Abb. III dargestellt ist, tritt als stärkste Bande ein Maximum bei 278 m μ auf, die durch einen verbotenen π - π^* -Übergang verursacht wird. Auf der langwelligeren Seite dieser Bande ist, kaum zu erkennen, ein n - π^* -Übergang überlagert.

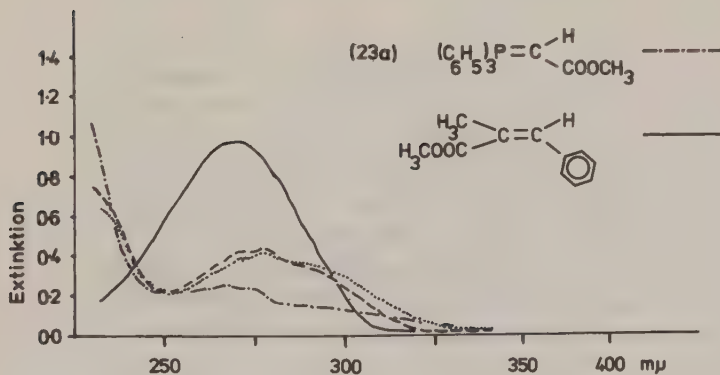
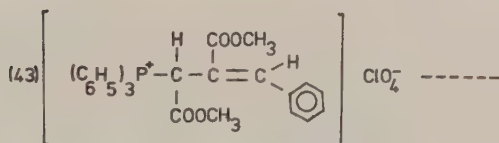
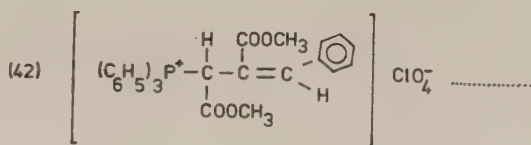


Abb. III: UV-Spektren des Ylids (23a) der Phosphoniumsalze (42) und (43), sowie des Zimtsäuremethylester (weitere Erläuterungen siehe Text)

Das Spektrum des α -Methylzimtsäureesters zeigt nur geringe Verschiebung. Durch graphische Addition der Spektren der beiden Modellsubstanzen gelangt man zu einem neuen Spektrum, das in guter Näherung mit dem Spektrum des Phosphorans (1c) übereinstimmt (Abb. IV).

Wird das Phosphoran (1b) und (1c) durch Protonierung in das Phosponium-Salz (42) und (43) übergeführt, so wird die Konjugation durch die sp^3 -Hybridisierung des α -C-Atoms blockiert und im UV-Spektrum nur noch der Anteil der Modellsubstanz (B), Methylzimtsäureester zu erkennen (Abb. III).

Die Tatsache, daß das UV-Spektrum des Ylids (1c), dem auf Grund der bereits angeführten Röntgenstrukturanalyse⁴⁾ die E-Struktur zugeordnet wird, gut mit der Addition der beider Modellsubstanzen übereinstimmt, läßt den Schluß zu, daß eine Ausdehnung des konjugierten Systems in diesem Molekül nicht erreicht wird.

Ein völlig anderes Bild bietet das Spektrum des Z-isomeren Ylids (1b). Hier wird das langwellige Maximum um $57\text{ m}\mu$ bathochrom verschoben und liegt bei $337\text{ m}\mu$. Dieser Effekt ist zu groß, um allein durch eine Z-E-Isomerie erklärt zu werden. An Modellen läßt sich zeigen, daß die Konjugation der beiden Molekülhälften bei (1b) aus sterischen Gründen viel besser zu erreichen ist, als bei (1c). Die dadurch mögliche Ausbildung einer Z-Butadienstruktur mit gleichzeitiger Vergrößerung des konjugierten Systems bewirkt die langwellige Bandenverschiebung.

Ersetzt man, wie in (8b) und (8c), den Phenylrest durch einen Naphthylrest, so vergrößert man den Chromophor abermals und man findet die Banden der beiden Formen bei 310 und $350\text{ m}\mu$, wie in Abb. IV dargestellt ist.

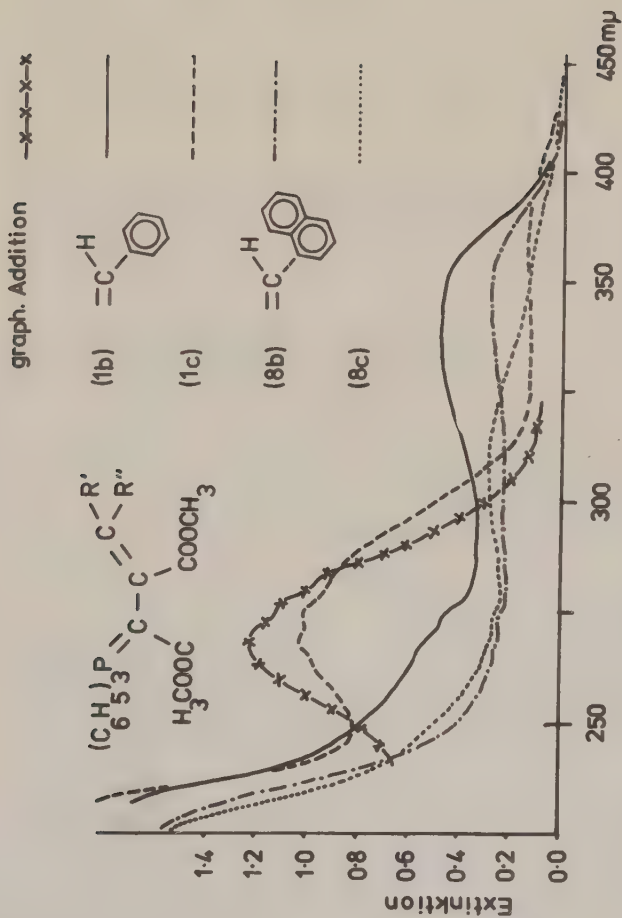


Abb. IV: UV-Spektren der Phosphorane (4b,c) (8b,c) und die graphische Addition
(weitere Erläuterungen siehe Text)

Alkylsubstitution an den verschiedenen Stellen des Phenylrestes ändert das Spektrum wenig. Nur bei (6b) und (6c) fehlt jeweils das langwellige Maximum. Durch die beiden ortho-CH₃-Gruppen ist der Ring soweit aus der Konjugationsebene herausgedreht, daß eine Konjugation mit dem übrigen Molekül nicht mehr möglich ist. Diese beiden Spektren sind fast identisch mit dem von (20a).

Ein zweiter Phenylrest am β -C-Atom bedingt nur eine geringe Veränderung des Spektrums von (11b) und (12b). Einen ähnlichen Einfluß hat eine CH₃-Gruppe am β -C-Atom neben einen Phenylrest. In beiden Fällen sind die Phenylreste weit aus der Ebene der C=C-Doppelbindung herausgedreht. Erst wenn man beide Phenylreste durch eine Brücke in eine Ebene mit der C=C-Doppelbindung zwingt, wie dies beim Fluorenylrest (26b) geschieht, ist optimale Konjugation gewährleistet und die langwellige π - π^* -Bande wird bathochrom bis 430 m μ verschoben. Ähnlich ist die Situation bei (25b). Abb. V zeigt die Spektren dieser Verbindungen.

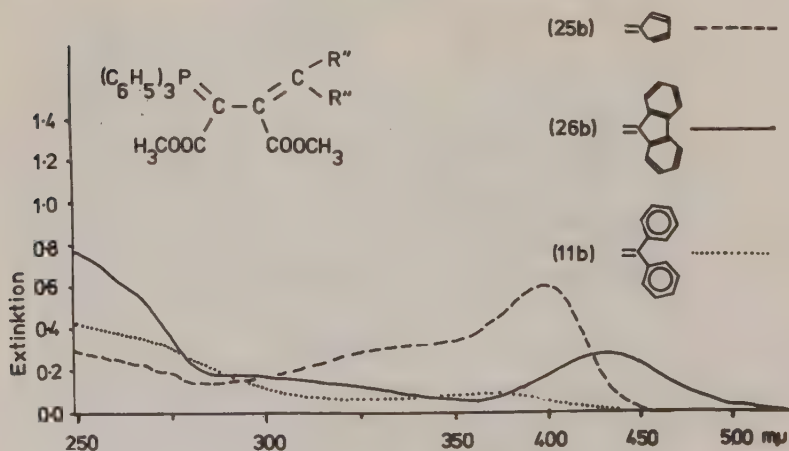


Abb. V: UV-Spektren der Phosphorane (25b), (26b) und (11b) (weitere Erläuterungen siehe Text)

Ersetzt man den Phenylrest durch eine Alkylgruppe (14b,c), (15b,c), (16b) und (17b), so kommt man zu Spektren, die dem von (20a) ähnlich sind. Ein Z-E-Effekt läßt sich nicht beobachten. Eine dritte Methylestergruppe am γ -C-Atom, wie in (20b,c) und (21b) verschiebt nur die $n-\pi^*$ -Bande weiter in den rotwelligen Teil. Bei den schwefelhaltigen Yliden (18b,c) und (19b,c) beobachtet man nur die zusätzliche Überlagerung der $n-\pi^*$ -Bande des Schwefel. Dem ähnlich ist auch das Spektrum des Triphenylphosphinphenylimin-Derivats (27b).

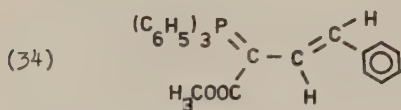
2.4.4. Umsetzungsprodukte mit anderen Acetylen-carbonsäureestern

Die Reaktion von Acetylen-carbonsäuremethylester mit verschiedenen Phosphoranen wurde untersucht. Dabei werden wenig stabile und luftempfindliche Produkte gebildet (siehe Tabelle IX). Die Verbindungen (35)-(38) konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurden daher nur durch das NMR-Spektrum charakterisiert. Bei Verbindung (34) gelang die Kristallisation aus Essigester; diese Substanz lieferte korrekte Analysenwerte. Im Massenspektrum wurde der zu erwartende Molekularpeak gefunden.

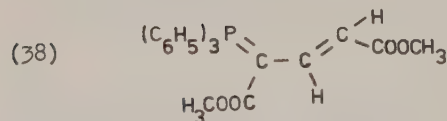
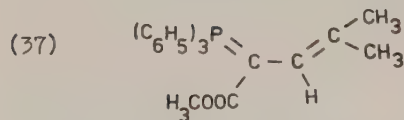
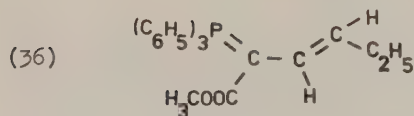
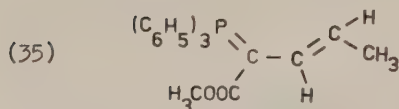
Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf diese Verbindung, der Rückschluß auf die anderen Verbindungen erfolgte aus Analogiegründen über die NMR-Spektren.

Das NMR-Spektrum von (34) zeigt ein kompliziertes Multiplett der aromatischen Protonen von 2,1-3,3 τ , ein scharfes Singulett der OCH_3 -Gruppe bei 6,7 τ und ein AB-System für die Protonen an der C=C-Doppelbindung, zentriert bei 3,70 τ mit einer Kopplungskonstanten von 15 Hz. Dieser Wert der Kopplungskonstante läßt klar auf eine E-Anordnung schließen.

Tabelle IX: Umsetzungsprodukte mit Acetylen-carbonsäure-methylester



Schmp. 75°



Im IR-Spektrum treten im Bereich von 1650 - 1560 cm⁻¹ zwei Banden bei 1631 und 1575 cm⁻¹ auf, wobei die langwelligere Bande eine Schulter bei 1600 cm⁻¹ aufweist. Die Zuordnung dieser Bande zu den "Carbonyl-Betain-System" wurde bereits weiter oben diskutiert (2.4.2.).

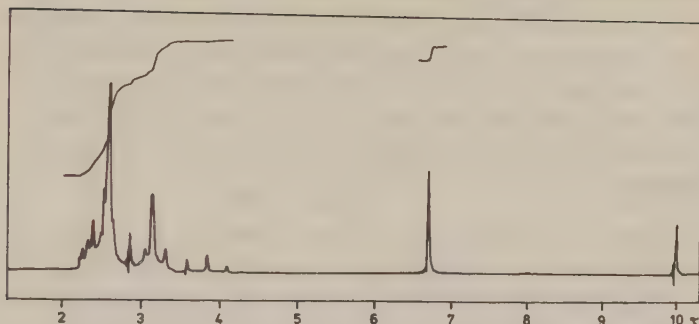


Abb. VI: NMR-Spektrum von 1-Carbomethoxy-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (34)

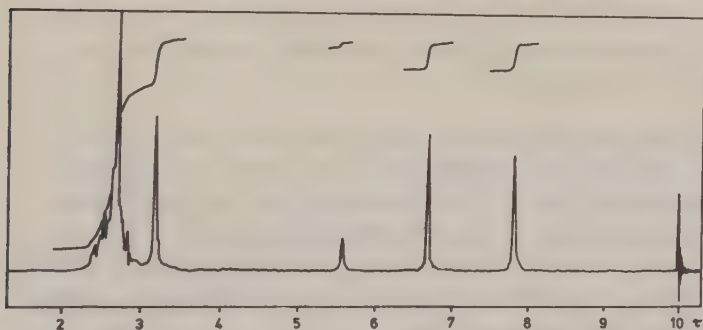
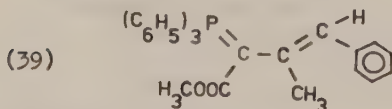


Abb. VII: NMR-Spektrum von 1-Carbomethoxy-2-methyl-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (39)

Beweisend für das Vorliegen einer E-Struktur wird eine starke Bande mit Schultern bei 1310 und eine Bande mittlerer Intensität bei 950 cm^{-1} angesehen, die der CH-Rocking und der CH-Wagging-Schwingung zugeordnet wird.

Das UV-Spektrum zeigt eine mittelstarke Bande bei 335 m μ . Diese relativ langwellige Lage läßt den Schluß zu, daß sich die Konjugation über das gesamte Molekül ausdehnen kann. Offensichtlich erlauben die sterischen Verhältnisse nach Verlust einer Estergruppe im Vergleich zu (1b) und (1c) hier auch die Ausbildung einer Konjugationsebene bei E-Anordnung.

Im Falle des Tetrolsäuremethylesters, der nur noch mit Phenylmethylen-triphenylphosphoran reagiert, wurde ebenfalls ein leichtzersetzliches Produkt (39) erhalten. Die Kristallisation aus Essigester liefert orange Kristalle vom Schmelzpunkt 184°.



Der Strukturbeweis erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie bei Verbindung (34).

Im NMR-Spektrum erscheint das Aromaten-Multiplett zwischen 2,2-3,0, bei 3,2 τ das Singulett des μ -ständigen Phenylrestes, bei 6,7 τ das Singulett der OCH₃-Gruppe und bei 7,8, das der CH₃-Gruppe. Das olefinische Proton liegt bei 5,6 τ . Eine Kopplung des olefinischen Protons und der CH₃-Gruppe mit dem Phosphor ist nur durch Bandenverbreiterung nachzuweisen.

Im IR-Spektrum findet man bei 1639 cm⁻¹ eine scharfe Bande und eine breite, starke Bande bei 1504 cm⁻¹. Das Massenspektrum zeigt den Molekularpeak. Die Zersetzlichkeit der Verbindung ist so groß, daß eine Umlagerung nicht mehr möglich ist. Eine entgültige Zuordnung zu einer Z- oder E-Anordnung konnte noch nicht erreicht werden. Auf Grund des Reaktionsmechanismus und anderer analoger Reaktionen ist jedoch eine E-Struktur wahrscheinlich.

Tabelle X: Spektrale Daten der Verbindungen (40) und (41)

	NMR			IR cm ⁻¹	UV		Schmp. °C
	τ OCH ₃	τ =CH-	$\mathcal{F}$ p-H		λ max.	log ϵ	
(40)	6.8	3.80	3.5	1650	226	4.42	197
				1639	265	(sh)	
				1600	332	3.12	
				1580			
(41)	6.7	3.25	3.0	1650	225	4.48	137
	6.45			1639	265	(sh)	
				1590	335	3.17	

2.5. Die Stereospezifität der Reaktion

Der Mechanismus der Reaktion von Methylentriphenylphosphoranen mit C $\equiv$ C-Dreifachbindungen über einen Vierring-Übergangszustand, ein Phosphacyclobutenderivat, wurde bereits von H.-J. Bestmann nachgewiesen.^{71) 72)}

Eine befriedigende Erklärung der sterischen Verhältnisse dieser Reaktion wurde bisher nicht gegeben. Aus experimentellen Befunden geht hervor, daß das Primärprodukt der Umsetzung immer eine E-Anordnung aufweist, d. h. daß die Reaktion stereospezifisch abläuft. Auch im Reaktionsrückstand konnte kein Z-Isomeres - was durch NMR-Spektroskopie leicht zu finden gewesen wäre - nachgewiesen werden.

Bei der Erklärung der Stereospezifität der Reaktion muß von den beiden möglichen Phosphacyclobutenen ausgegangen werden. In der Darstellung wurde die Nummerierung der C-Atome nach der Röntgenstrukturanalyse⁴⁾ beibehalten.

Die Reaktion schreitet fort durch eine Ringöffnung zwischen dem P-Atom und dem C-Atom (22) unter gleichzeitiger Elektronenverschiebung und Ausbildung von Doppelbindungen zwischen C-(22) und C-(21) und dem Phosphor und C-(20). Modellbetrachtungen zeigen ganz klar, daß eine derartige Ringöffnung nur möglich ist, wenn der Rest R am ursprünglichen Ylidkohlenstoff-Atom (22) eine Schwenkung in eine PPh_3 -Rest abgewandte Position macht. Dies hat, wie sich ebenfalls am Modell demonstrieren läßt, notwendigerweise zur Folge, daß der Rest R an der neu gebildeten Doppelbindung C-(22)-C-(21) zur Estergruppe eine Z-Stellung einnimmt.

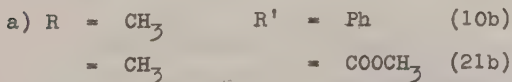
Erzwingt man am Modell eine Öffnung unter Ausbildung einer Z-Anordnung, so kollidiert R mit dem PPh_3 -Rest, ein Reaktionsablauf, der am Molekül unmöglich ist.

Dieser so erklärbare Mechanismus führte im Falle von Yliden der Struktur $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ bei 17 Beispielen immer zur E-Verbindung.

Z- und E-Verbindung lassen sich auf Grund der Lage des olefinischen Protons im NMR-Spektrum klar unterscheiden. Allgemein erscheinen diese Signale in den E-Verbindungen bei höherem Feld als die der Z-Verbindungen (vergleiche Tabelle VIII).

Die entgültige Sicherung der Strukturzuordnung erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen (1b) und (1c) (vergleiche 1.5.3.4.).

Setzt man Ylide der Struktur $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$ ein, so lassen sich zwei Fälle unterscheiden:



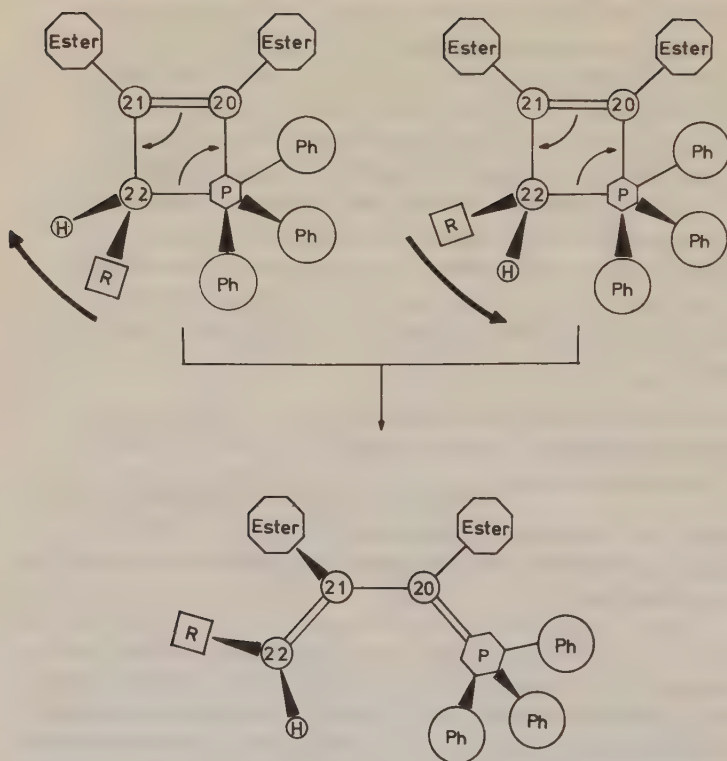


Abb. IX : Stereospezifische Ringöffnung des Phosphacyclobuten-Übergangszustandes und gleichzeitige Elektronenverschiebung zu E-1,2-Dicarbomethoxy-3-aryl-(alkyl)-propyliden-triphenylphosphoran

Bei diesen Umsetzungen wird ein sterisch einheitliches Produkt erhalten. Auch bei Führung der Reaktion bei tiefen Temperaturen (-30°) wird nur

ein Produkt erhalten, das nicht umzulagern ist. Eine entgültige Entscheidung, ob Z- oder E-Struktur vorliegt, konnte noch nicht getroffen werden.

b) $R = Ph$ $R' = p\text{-Tolyl}$ (12b)

Die NMR-spektroskopischen Befunde sprechen dafür, daß das in diesem Fall erhaltene Reaktionsprodukt ein 1 : 1 Gemisch der Z- und E-Isomeren darstellt. Eine Umlagerung ist nicht möglich. Im NMR-Spektrum erscheint

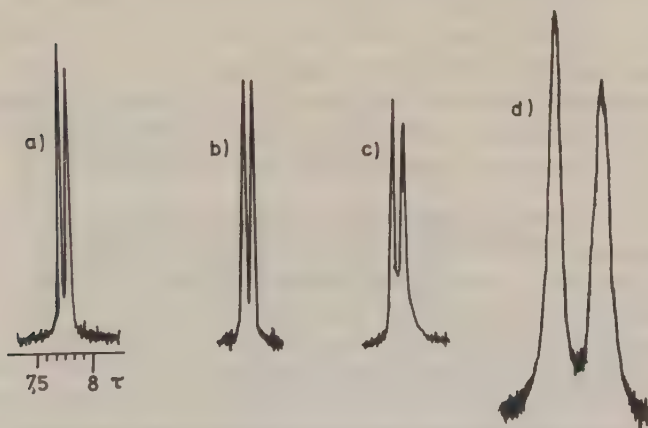


Abb. X: Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von 1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-3-p-tolyl-propyliden-triphenyl-phosphoran (12b)

- a) Signal der CH_3 -Gruppe des Reaktionsproduktes
- b) P^{31} -Entkopplung
- c) nach 30 Stunden Bestrahlung
- d) Signal a) 5-fach gedehnt

bei 7,75 und 7,85 τ , ein Dublett für die Protonen der p-Tolyl-Gruppe. Durch Entkopplung des Phosphor kann eine Verschärfung der Banden erreicht werden, das beim Vorliegen einer isomeren Form zu erwartende Singulett bleibt aus. Im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen ist der Signalabstand zu groß, um für eine Phosphor-long-range-Kopplung zu sprechen.

2.6. Umlagerungen an der C=C-Doppelbindung

Wie O. Rothe³⁾ festgestellt hat, läßt sich (1b) durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt in die höherschmelzende Form (1c) umlagern. Dies ist auch in Essigester mit katalytischen Mengen von OsO₄, NaJO₄, KMnO₄ oder J₂ möglich. Diese Reaktion ist irreversibel.

Wie die beiden Röntgenstrukturbestimmungen gezeigt haben, handelt es sich um eine Umlagerung an der C=C-Doppelbindung. Wenn diese Umwandlung thermisch und katalytisch möglich ist, dann sollte sie auch durch Bestrahlung zu erreichen sein. Dies konnte bei einer Reihe von Verbindungen nachgewiesen werden.

Als besonders günstig erwies sich folgendes Umlagerungsverfahren: 5 g Ylid werden in 50 ml CHCl₃ gelöst, einige Kristalle J₂ dazu gegeben und die Lösung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird mit einer Hg-Hochdrucklampe (365 m μ) bestrahlt. Die erkaltete, gefärbte Lösung wird auf mindestens die Hälfte eingengt und durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ Akt. I gereinigt. Als Eluationsmittel dient Essigester. Die Höhe der Säulenfüllung beträgt 25 cm und der Durchmesser 2 cm. Die Ausbeute liegt bei etwa 80 %.

Nach dieser Methode lassen sich auch die Phosphorane (14c) und (15c) gewinnen, die unter anderen Bedingungen

nicht zu erhalten sind. Bei der Schmelzpunktbestimmung werden zwei Schmelzpunkte beobachtet. Die umgelagerte Form (z. B. (14c), (15c)) schmilzt zunächst, bei weiterer Temperaturerhöhung verfestigt sich die Probe im Schmelzpunktröhrchen um ein zweites Mal beim Schmelzpunkt der nicht umgelagerten Form (14b) oder (15b) zu schmelzen.

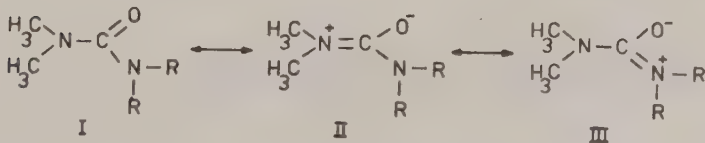
Diese Umlagerung ist im Gegensatz zu der von (1b) nach (1c) also reversibel und läuft vollständig ab. Sie kann auch mit präparativen Mengen wiederholt durchgeführt werden.

2.7. Behinderte Rotation bei stabilen Triphenylpropylidenphosphoranen

2.7.1. Bekannte Beispiele, die mit Kernresonanz-Spektroskopie untersucht wurden.

Seit den ersten Untersuchungen von Rotationsbehinderung mittels temperaturabhängiger Kernresonanz-Spektroskopie von W. D. Phillips⁶⁷⁾ am Beispiel des Dimethylformamids, sind zahlreiche Publikationen zu diesem Problem erschienen.⁶⁸⁾

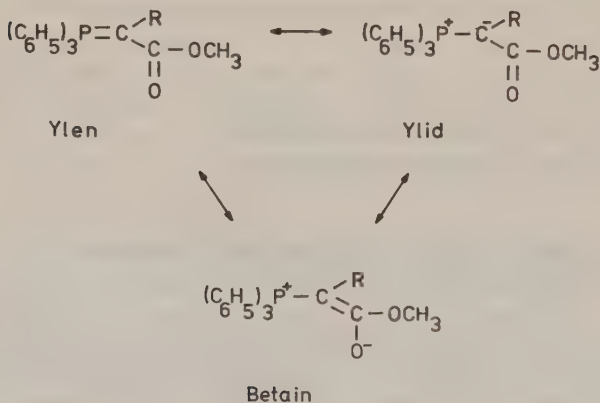
Die Rotation um die C-N-Bindung wird durch die mesomere Grenzstruktur II erschwert:



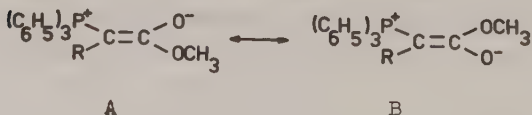
Großen Einfluß übt der Raumbedarf der Reste R am Stickstoff aus. In günstigen Fällen führt dies zu stabilen,

trennbaren Formen.^{69,70)} Die Voraussetzung dafür ist, daß die Energiebarriere zwischen den beiden rotameren Formen mindestens 23 Kcal/Mol beträgt.

Von H.-J. Bestmann und Mitarbeitern^{71,72)} wurde gehin-
derte Rotation bei stabilen Phosphoranen nachgewiesen.
Solche Verbindungen liegen in drei mesomeren Formen,
die als Ylen-, Ylid- und Betain-Struktur bezeichnet wer-
den, vor:



Bei dieser Verbindungsklasse ist der Anteil der Betain-
Struktur sehr hoch. Dies hat zur Folge, daß die Verbin-
dung fast ausschließlich bei tiefer Temperatur in zwei
Formen vorliegt:



Bei tiefer Temperatur beobachtet man im NMR-Spektrum zwei Signale unterschiedlicher Intensität für die Esterprotonen. Die Integration gibt Auskunft über die Beteiligung von A und B. In der Form A wird die Estergruppe durch den Rest R abgeschirmt. Dies hat zur Folge, daß das Signal der Protonen der Estergruppe nach höherem Feld verschoben wird.

Bei den ähnlich gebauten Yliden der Struktur



konnte man zeigen,⁷³⁾ daß die Z-Anordnung die einzige Form ist, die existiert, unabhängig von der Temperatur.

Rotamere Formen wurden auch bei Schwefel-Yliden mit Estergruppen nachgewiesen.^{74,75,76,77)}

2.7.2. Die Ermittlung der Energiebarriere

Die Grundlagen für die Ermittlung von Energiebarrieren partieller Doppelbindungen über NMR-Spektroskopie findet man bei E. Fluck⁷⁸⁾, H. S. Gutowsky⁷⁹⁾ und H. Günther⁸⁰⁾.

Als Maß für die Größe solcher Energiebarrieren läßt sich sowohl die Aktivierungsenergie E_A als auch die freie Aktivierungsenthalpie ΔG benutzen. Zur Untersuchung des hier vorliegenden Problems wurde die freie Aktivierungsenthalpie ΔG bestimmt. Das gewählte Verfahren weist gegenüber der Bestimmung von Aktivierungsenergie E_A folgende Vorzüge auf:

- a) Es ist mit geringem Aufwand durchzuführen.
- b) Es liegt ein einfaches Rechenverfahren zur Auswer-

tung der NMR-Spektren vor.

- c) Es hat im Vergleich zur anderen Methode gleiche Fehlergrenzen.

Die Auswertung der Spektren geschieht folgendermaßen:^{81,82,83)}

Man bestimmt den Linienabstand $\Delta\nu$ (Hz) bei tiefer Temperatur [A]. Durch Erhöhen der Temperatur in Intervallen gelangt man zum Koaleszenzpunkt bei der Koaleszenztemperatur T_C (°K) [B]. Aus diesen Werten läßt sich nach der Eyring-Gleichung, einer Näherungsformel, die freie Enthalpie ΔG berechnen:

$$\Delta G = 4,52 T_C \left(9,97 + \lg \frac{T_C}{\Delta\nu} \right) \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol}} \right]$$

Die Spektren wurden in Abständen von jeweils 20° aufgenommen. Die Fehlergrenze läßt sich auf $\pm 5^\circ$ abschätzen. Weiter gehen Ablesefehler bei der Bestimmung von $\Delta\nu$ ein.

Die so untersuchten Verbindungen und die dazugehörigen Meßwerte sind in Tabelle XI zusammengestellt.

Aus den Meßwerten geht hervor, daß die Reaktionsprodukte, die ϵ -Struktur aufweisen, niedrigere ΔG -Werte und damit kleinere Energiebarrieren zeigen als die umgelagerten Produkte mit ζ -Anordnung. Dies beweist, daß der Betain-Anteil bei den umgelagerten höher ist als bei den nicht umgelagerten Produkten. Das steht im Einklang mit den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten C-C-Abständen, die beim umgelagerten Produkt 0,007 Å kürzer sind.

Beim Vergleich mit den Daten der Strukturanalyse ist aber Vorsicht geboten, weil dort Kristalle vermessen wurden, während hier strukturell isomere Betain-Anteile untersucht wurden.

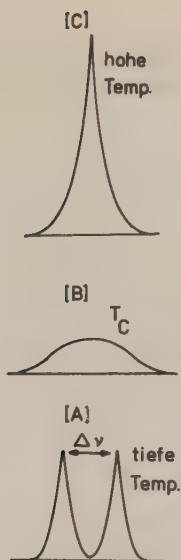


Abb. XI: NMR-Spektroskopische Ermittlung der Energiebarriere bei gehinderter Rotation durch Messung der Temperaturabhängigkeit

Die für die α -Estergruppen bestimmten Energiebarrieren, die maximal $17,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ betragen, lassen die Voraussage zu, daß eine chemische Trennung beider Betain-Formen nicht möglich ist.

Durch Einführung sperriger Esteralkylgruppen, wie z. B. i-Prpyl, tert. Butyl, sollten höhere ΔG -Werte und damit Trennbarkeit erreicht werden.

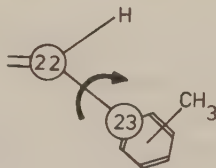
Die hier gefundenen Werte für die Energiebarrieren stimmen mit den von O. Rothe³⁾ ermittelten E_A -Werten von ca. 10 bzw. 15 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ gut überein.

Der Betain-Charakter der β -ständigen Estergruppe läßt sich in den Spektren nachweisen. Für eine Auswertung ist der Linienabstand $\Delta\nu$ zu gering.

2.7.3. Nachweis gehinderter Rotation bei der γ -ständigen Phenyl-Gruppe

Die Bindung zwischen den Atomen (22) und (23) ist, wie die Röntgenstrukturanalysen zeigen, bei (1b) und (1c) auf 1,473 bzw. 1,505 Å verkürzt.

Bei den verschiedenen alkylsubstituierten Phenylresten beobachtet man im NMR-Spektrum gehinderte Rotation. Diese ist in geringem Maße auf den partiellen Doppelbindungscharakter, sondern vor



allem auf sterische Hinderung durch die ortho-CH₃-Gruppen zurückzuführen.

Bei (3b,c) sowie (5b,c) zeigt sich eine temperaturabhängige Linienverbreiterung, aber keine Aufspaltung mehr. Die beiden Formen der Ylide (4b,c) und (6b,c) zeigen, daß Rotamere vorliegen. Auch die Rotation der S-CH₃-Gruppe von (18b,c) läßt sich spektroskopisch verfolgen.

Tabelle XI: Nachweis gehinderter Rotation der γ -ständigen funktionellen Gruppe

Ylid	τ -CH ₃	$\Delta\nu$ Hz	$^{\circ}\text{K}$	Kcal/Mol	
4	b	7.95	2	243	15.9
	c	8.05	3.5	303	16.4
6	b	8.60	6	243	12.8
	c	8.30	49	263	12.9
18	b	7.95	25	283	14.2
	c	7.75	3	293	16.0

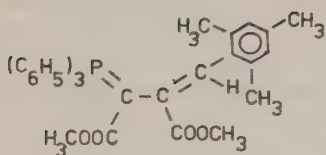


Abb. XII: Nachweis gehinderter Rotation durch Aufnahme der NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen am Beispiel von 1,2-Dicarbo-methoxy-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-propyliden-tri-phenylphosphoran (6c)

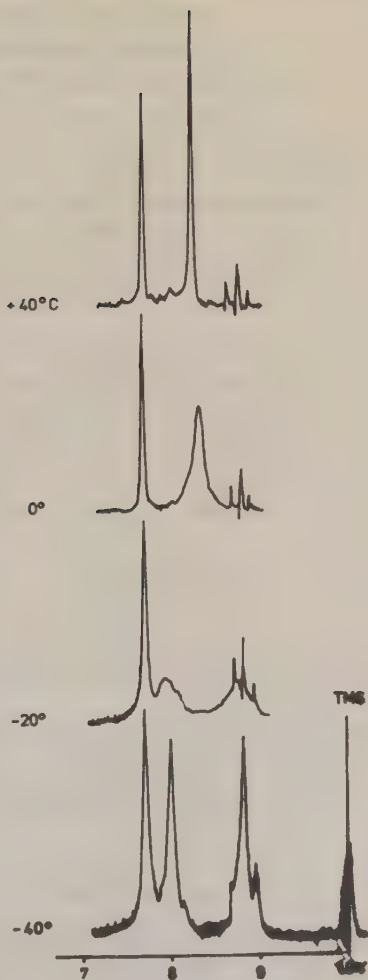


Tabelle XII: Ermittlung der gehinderten Rotation der α -ständigen Ester-Gruppe bei 1,2-Dicarbo-methoxy-3-aryl(alkyl)-propyliden-tri-phenylphosphoranen mittels Kernresonanz

Ylid		τ -OCH ₃	Hz	°K	Kcal/Md
1	b	6.65	37.0	263	13.0
	c	6.65	18.0	333	16.1
2	b	6.50	27.0	263	13.1
	c	6.55	12.0	333	17.3
3	b	6.85	21.5	243	10.0
	c	-	-	-	-
4	b	6.70	24.0	253	12.6
	c	6.75	25.5	303	15.2
5	b	6.80	21.0	273	13.8
	c	6.55	15.0	323	16.6
6	b	6.60	25.0	253	12.6
	c	6.70	39.0	263	12.9
7	b	6.80	24.0	253	12.6
	c	6.60	12.0	323	16.8
11	b	6.55	30.0	333	16.7
12	b	6.65	37.0	333	16.6
14	b	6.70	25.0	296	14.9
	c	6.75	22.5	323	16.4
15	b	6.70	25.5	296	14.9
	c	6.70	23.3	308	15.6
16	b	6.75	27.3	338	17.0
17	b	6.60	29.3	296	14.8
18	b	6.50	26.5	300	15.1
	c	6.50	26.0	313	15.7
19	b	6.50	16.5	283	14.4
	c	6.50	25.5	313	15.8
26	b	6.50	33.0	293	14.6

2.8. Optische Aktivitäten

Das Ylid (1c) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1^4$.
Bei dieser treten zwei spiegelbildliche Kristallformen auf, die dem Rechts- und Links-Quarz analog sind.

Auf Grund dieser Tatsache wurde eine Antipodentrennung durch Auslesen unter dem Stereomikroskop durchgeführt. Versuche, Drehwerte in Äthanol, Benzol und Chloroform zu bestimmen, brachten kein Ergebnis. Offensichtlich wird in Lösung sofort ein Racemat gebildet.

Die Einwaagen betrugen zwischen 20 - 30 mg Ylid in 5 ml Lösungsmittel. Die für diesen Zweck benötigten Kristalle wurden aus Essigester gezüchtet. Bewährt hat sich eine Konzentration von 2 g Ylid in 70 ml Essigester. Das Züchten der Kristalle erfolgt in Reagenzgläsern, die mit Watte verschlossen sind, und dauert 6 bis 10 Tage.

2.9. Chemisches Verhalten

2.9.1. Protonierung

Die unter (1.5.3.2.a) beschriebenen Zwischenstufen beim Abbau der Phosphorane konnten einzeln dargestellt werden.

Löst man das Ylid (1b) in Eisessig bei Zimmertemperatur so wird es unter Entfärbung protoniert. Versucht man das Salz zu isolieren, so erhält man ein hygroskopisches Öl, das sich allmählich zersetzt. Ähnliche Eigenschaften weist das Chlorid auf, das Bromid ist etwas beständiger. Geeignet zur Kristallisation ist das Perchlorat.

Eine direkte Protonierung mit HClO_4 in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 ist in größeren Ansätzen wegen der Wärmetönung nicht zu empfehlen. Die Gewinnung des Perchlorates erfolgt über eine Salzbildung mit Eisessig, Zugabe von kalter, methanolischer, gesättigter NaClO_4 -Lösung und Ausfällen mit Essigester.

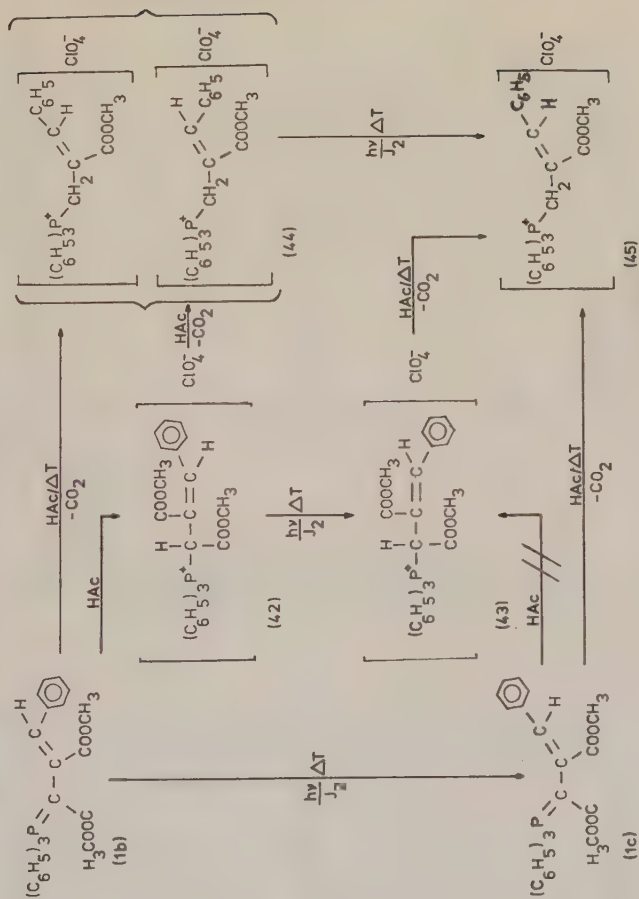
Das Ylid (1c) läßt sich mit organischen Säuren nicht protonieren, offensichtlich wegen der geringeren Basizität. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den unterschiedlichen $\text{P}=\text{C}$ -Abständen von 1,752 Å (1c) und 1,718 Å (1b), wobei sich der geringere $\text{P}=\text{C}$ -Abstand in (1b) mit erhöhtem Doppelbindungsanteil und entsprechend verstärkter Basizität erklären läßt. Die Protonierung mit HAc kann nur noch bei den E -Verbindungen (2b), (3b), (4b), (5b), (7b) und (8b) beobachtet werden.

Eine direkte Protonierung mit HClO_4 ist mit allen untersuchten Yliden möglich, auch die Gewinnung von (43) aus dem Ylid (1c). Ein weiterer Weg zur Darstellung von (43) führt über das E -isomere Salz (42), das durch Umlagerung, wie unter 2.6. beschrieben, in (43) übergeführt werden kann.

Die gesamten hier und im folgendem Kapitel beschriebenen Reaktionen sind im Reaktionsschema II zusammengestellt:

	NMR			IR	UV		Schmp °C
	τ -OCH ₃	τ -C-H	τ PH		λ	log ϵ	
(42)	6.40 6.70	3.90	17.3	1764 cm^{-1} 1715	276	3.91	176
(43)	6.25 6.45	3.95	18.6	1739 1715	276	3.92	183

Reaktionsschema II: Protonierung und Decarboxylierung von **E-Z-1,2-Dicarboethoxy-3-phenylpropenyliden-triphenylphosphoran**



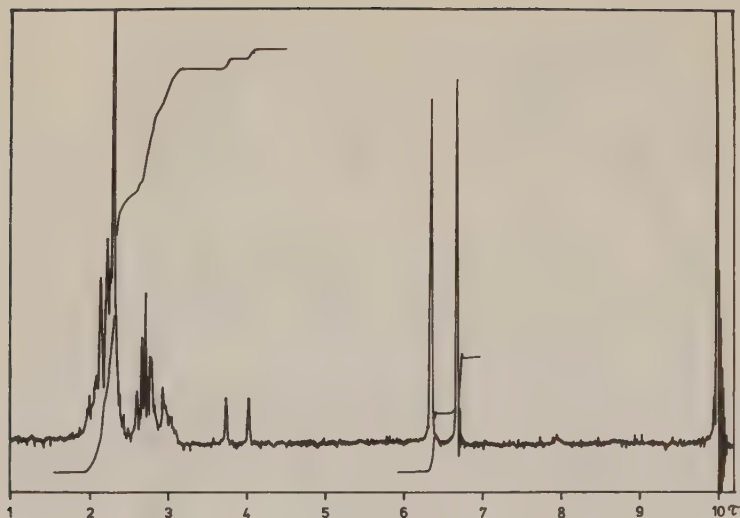


Abb. XIII: NMR-Spektrum von **E**-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenyl-phosphonium-perchlorat (42)

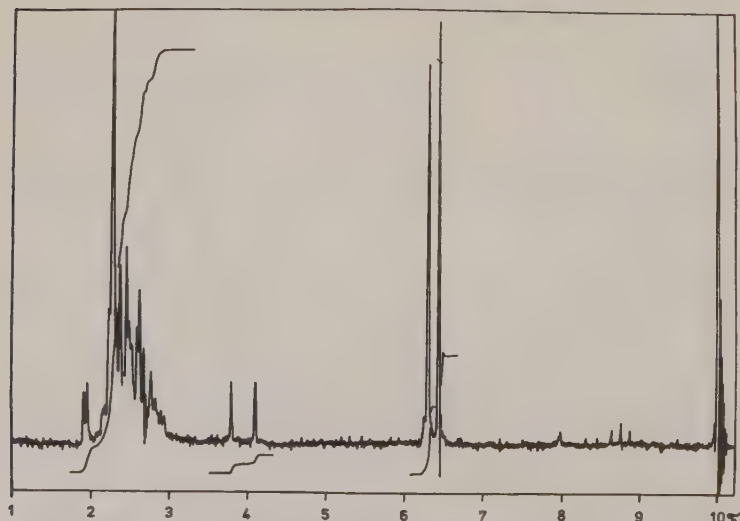


Abb.: NMR-Spektrum von **Z**-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-
XIV triphenyl-phosphonium-perchlorat (43)

2.9.2. Decarboxylierung

Erhitzt man das Ylid (1b) in Eisessig zum Sieden, so wird am α -C-Atom die Estergruppe abgespalten. Durch Zugabe von methanolischer NaClO_4 -Lösung und Ausfällen mit Essigester erhält man das Salz (44). Dieses erweist sich als ein Z-E-Isomerengemisch, dessen Zusammensetzung durch die Reaktionszeit bestimmt wird und in der Größenordnung 30 : 70 liegt.

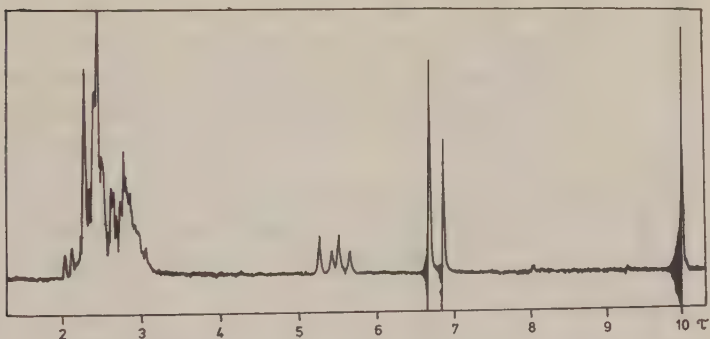


Abb. XV: NMR-Spektrum des Z-E-Isomeren-Gemisches von
2-Carbomethoxy-3-phenyl-alkyl-triphenyl-
phosphonium-perchlorat (44)

Die Zusammensetzung dieses Salzgemisches hat großen Einfluß auf den Schmelzpunkt. Bei der Reaktion entweicht CO_2 , das man mit Ba(OH)_2 abfangen kann. Gaschromatographisch läßt sich Essigsäuremethylester nachweisen. Wenn man anstelle von dem Ylid (1b), das sich durch Protonierung davon ableitende Salz (42) in Eisessig erhitzt, findet man wieder das Z-E-Isomerengemisch (44).

Tabelle XIII: Spektrale Meßwerte von 2-Carbomethoxy-3-aryl(alkyl)-allyl-triphenylphosphonium-perchlorat

Ausgangs- ylid Nr.	Salz Nr.	NMR					JR -COOCH_3 cm^{-1}	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	
		τ -OCH ₃	τ -CH ₂ -	δ PH	τ =CH-	τ -CH ₂ - -CH ₃ - τ (7) τ (7) τ (7)			
1b	44	6.65 6.85	3.35 3.50	15.0 14.2	x)	---	1695	173	Z-E- Isomere
1c	45	6.85	3.50	14.2	x)	---	1695	189	
8b	46	6.60 7.05	5.40 5.30	15.0 15.0	x)	---	1695	166	Z-E-
15b	47	6.70	5.65	14.2	3.15	-CH ₂ - 7.70 -CH ₃ 9.15	1680	137	
16b	48	6.70	5.60	13.5	----	8.05 (6.0) 8.55 (3.8)	1709	178	

x) Proton liegt im Aromaten-Multipllett

Das Salzgemisch (44) kann man durch Bestrahlung unter den bei (2.6.) beschriebenen Bedingungen in das einheitliche **Z**-Salz umlagern. Das gleiche Salz wird aus dem Ylid (1c) durch Decarboxylierung in siedendem Eisessig oder durch Protonierung von (1c) zum Salz (43) und anschließender Decarboxylierung erhalten.

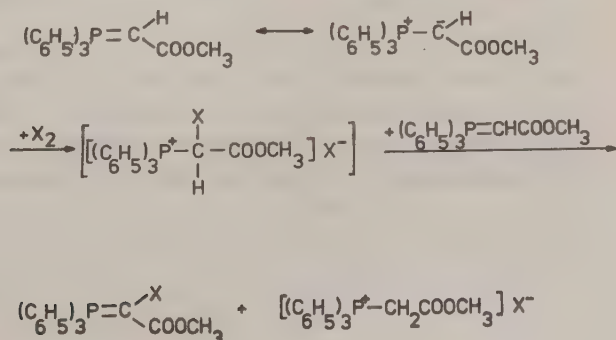
Umsetzungen mit gasförmigem Bromwasserstoff führen über einen nicht durchschaubaren Redox-Mechanismus zu dem Salz (49), auf das im nächsten Kapitel eingegangen wird.

In Eisessig lassen sich die meisten Phosphorane decarboxylieren, die zwei Ester-Gruppen aufweisen. In einigen Fällen wie bei (9b,c), (14b,c), (17b,c) und (25b) tritt Zersetzung ein.

Die Salze lassen sich mit KOCH_3 oder K-tert. Butylat in Benzol¹³⁾ besser aber nach der Natriumamid-Methode⁹⁾ in die jeweiligen Ylide überführen.

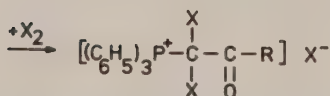
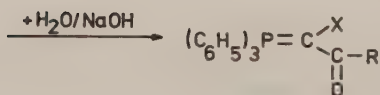
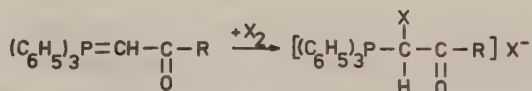
2.9.3. Bromierung

Die Bromierung der Ylid-Bindung ist schon wiederholt versucht worden. G. Märkl⁸⁴⁾ konnte zeigen, daß bei der Reaktion von Carbomethoxy-methylen-triphenyl-phosphoran mit Chlor, Brom und Jod eine elektrophile Halogenierung abläuft:

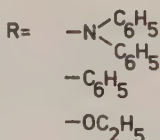


Das halogenierte Phosphonium-Salz ist nicht faßbar und reagiert sofort weiter. Für die Umsetzung benötigt man zwei Mol Ylid auf ein Mol Halogen.

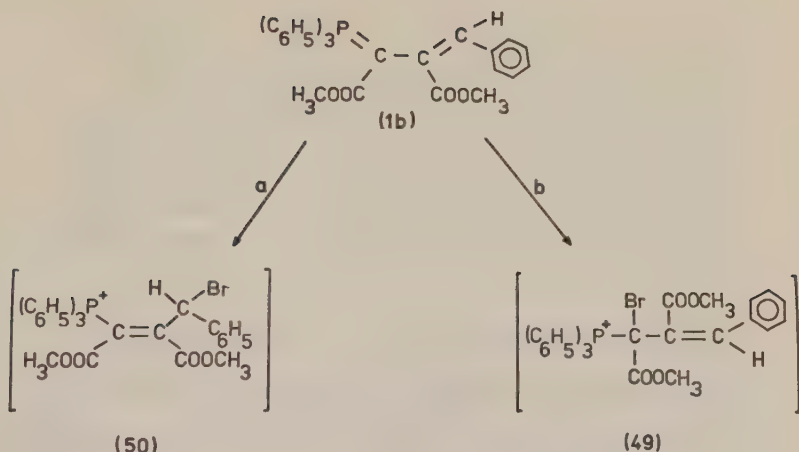
A. Speziale und K. W. Ratts⁸⁵⁾ konnten bei ihren Untersuchungen auf diesem Gebiet disubstituierte Phosphoniumsalze darstellen. Sie verzichteten ebenfalls auf eine Isolierung der primär entstehenden Salz-Zwischenstufe und setzten sofort weiter mit verdünnter wässriger Lauge um:



X = Cl, Br

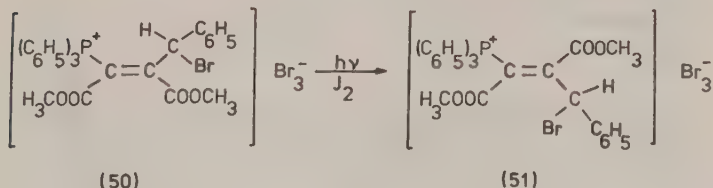


Auf Grund dieser Ergebnisse schien es interessant zu untersuchen, wie sich die Ylide (1b) und (1c) bei einer Bromierung verhalten würden. Da sie am α -C-Atom kein Proton tragen, kommt eine Umylidierung nicht in Betracht. Es sind zwei Wege der Brom-Addition möglich:



In beiden Fällen handelt es sich um eine elektrophile Addition eines Br^+ an ein ungesättigtes System.

Bromiert man das Ylid (1b) bei Temperaturen unter -30° , so kommt man über den Weg (a) in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem Salz (50). Diese Verbindung läßt sich unter den in (2.6.) angegebenen Bedingungen umlagern und ist identisch mit einer über (1c) gewonnen Substanz.



Die Schmelzpunkte sind uncharakteristisch, weil im Bereich von $150 - 160^\circ$, in dem die Salze schmelzen, stets Zersetzung eintritt. Die sterischen Verhältnisse der beiden Isomeren lassen sich mit Hilfe der Kernresonanz aufklären.

Es ist wahrscheinlich, daß das Proton am γ -C-Atom durch die Phenylgruppen am Phosphor entschirmt und damit sein Signal zu höherem Feld verschoben wird, wenn die beiden Estergruppen Z-ständig sind. Es läßt sich am Modell zeigen, daß dieser Fall nur bei einer solchen Anordnung eintreten kann. Diese Vermutung wird durch die in der Tabelle^{XIV} angeführten τ -Werte und Kopplungskonstanten untermauert. Die NMR-Spektren der beiden Salze (50) und (51) sind aufgeführt.

Tabelle XIV : Meßwerte der Salze (50) und (51)

	NMR-Meßwerte				IR
	τ -Aromaten	τ -CH-	JP-H	τ -OCH ₃	
(50)	1.8 - 3.2	4.55	1.5	6.50 6.85	$\begin{matrix} \text{-OCH}_3 \\ 2 \\ \text{cm}^{-1} \end{matrix}$ 1733
(51)	1.9 - 2.8	3.80	0.5	6.65 7.05	1733

Bromiert man das Ylid (1b) bei Zimmertemperatur in Methylenchlorid oder Benzol, so gelangt man über den Weg (b) zu dem Salz (49). Dieses ist meist noch mit (50) verunreinigt. Man sieht, daß die Wahl des Reaktionsweges (a) oder (b) ausschließlich von der Temperatur abhängig ist.

Unter den früher angegebenen Bedingungen (2.6.) läßt sich das Salz (49) ebenfalls umlagern und ist dann identisch mit dem Bromierungsprodukt von (1c).

Die Zersetzungspunkte von diesen beiden Salzen liegen zwischen 150 und 160°.

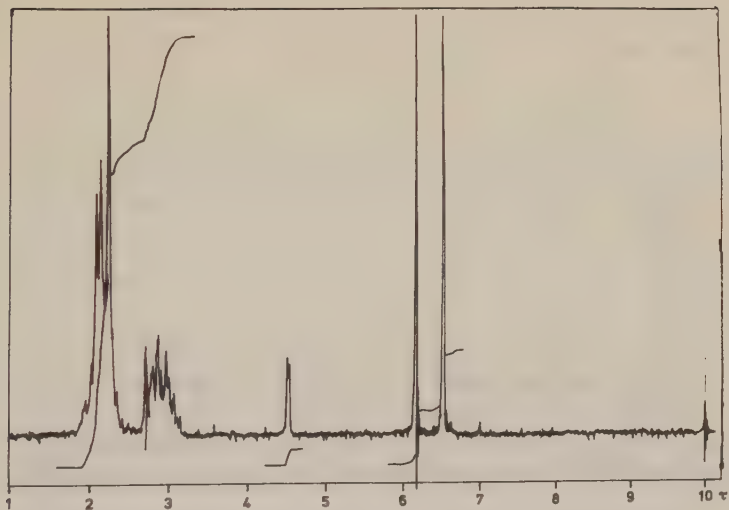


Abb. XVI: NMR-Spektrum von Z-1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propen(1)yl-triphenylphosphonium-perbromid (50)

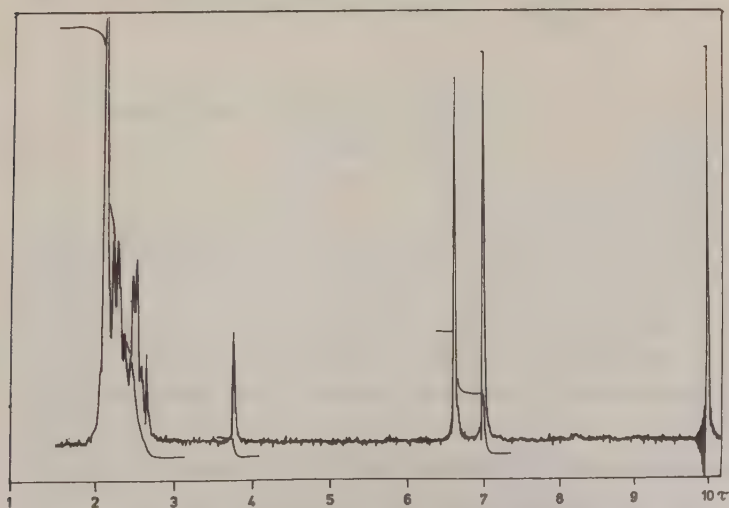


Abb. XVII: NMR-Spektrum von E-1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propen(1)yl-triphenylphosphonium-perbromid (51)

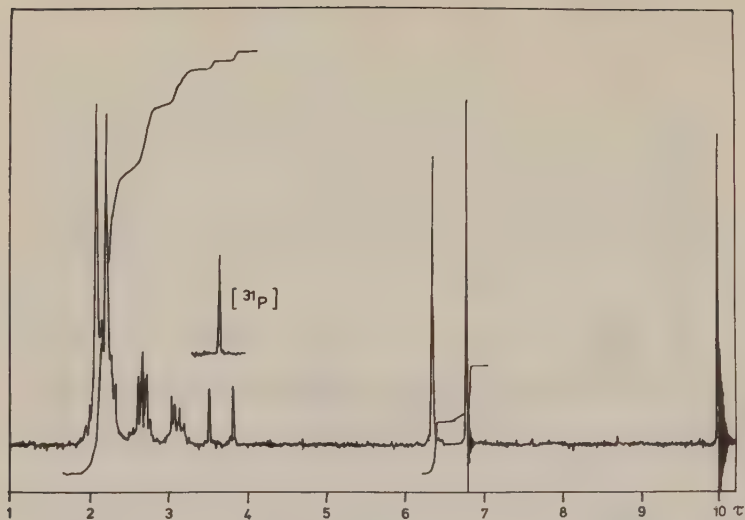


Abb. XVIII: E-1-Brom-1,2-dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenylphosphonium-perbromid (49)

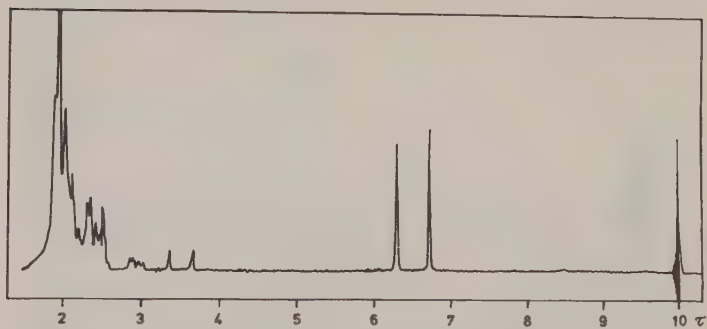
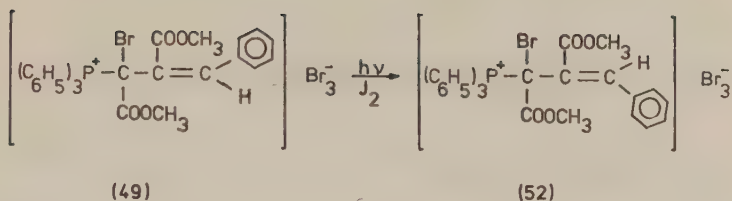


Abb. XIX: Z-1-Brom-1,2-dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenylphosphonium-perbromid (52)



Wird bei Temperaturen, die zwischen den Grenzen von -30° (Weg a) und $+25^\circ$ (Weg b) liegen, gearbeitet, werden Salzgemische wechselnder Zusammensetzung gebildet. Die prozentuale Zusammensetzung läßt sich durch Auswertung der Integrationsstufen der NMR-Spektren abschätzen.

Mit steigender Temperatur und steigender Reaktionszeit tritt eine Nebenreaktion in den Vordergrund, nämlich die Oxidation der α -ständigen Estergruppe. Als Endprodukt dieser Reaktion wird das Salz (57) erhalten.

Tabelle XV: Meßwerte der Salze (49) und (52)

	NMR-Meßwerte				IR
	τ -Aromaten	τ -CH-	J_{PH}	τ -OCH ₃	COOCH ₃ cm ⁻¹
(49)	1.6 - 3.2	3.65	18.7	6.35 6.75	1739
(52)	1.8 - 3.3	3.75	18.0	6.40 6.80	1730

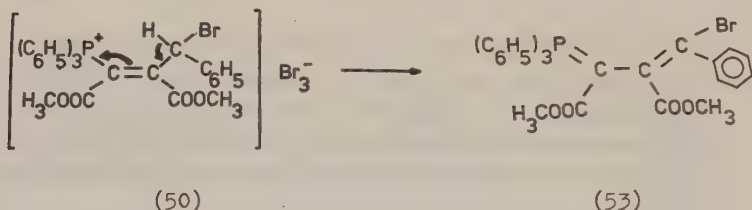
Als Anion bei den vier Salzen (49), (50), (51) und (52) tritt immer Br_3^- auf. Die so erhaltenen bromsubstituierten Triphenylphosphonium-Salze sind in protischen Lösungsmitteln instabil und werden sofort zersetzt.

Das Br_3^- -Anion bildet sich offensichtlich ebenso leicht wie J_3^- aus J_2 und J^- .

Eine Zusammenfassung über Bau und Stabilität dieses Anions ist vor einiger Zeit erschienen.⁸⁶⁾

2.9.4. Zersetzung der bromhaltigen Salze

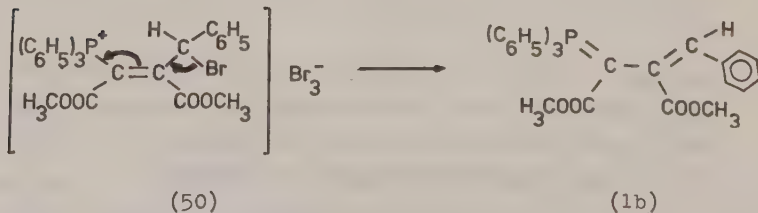
Das Proton am γ -C-Atom kann unter sehr milden Bedingungen abgespalten werden:



Man löst das Salz (50) oder (51) in Wasser, Methanol oder suspendiert es in Benzol in Anwesenheit von KOCH_3 , so gelangt man zu dem bromhaltigen Yliden (53) bzw. (54).

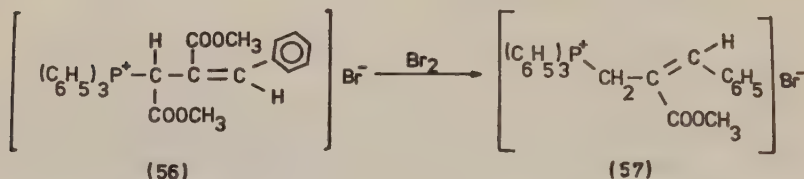
Verwendet man dagegen eine methanolische KJ-Lösung, Pyridin, Zink/Pyridin, Magnesium/Äther oder Natriumamid/Ammoniak, so werden wieder die Ausgangs-Ylide (1b) oder (1c) gebildet.

Unter diesen Bedingungen wird ein Br^+ abgespalten:



Reaktionsschema IV:

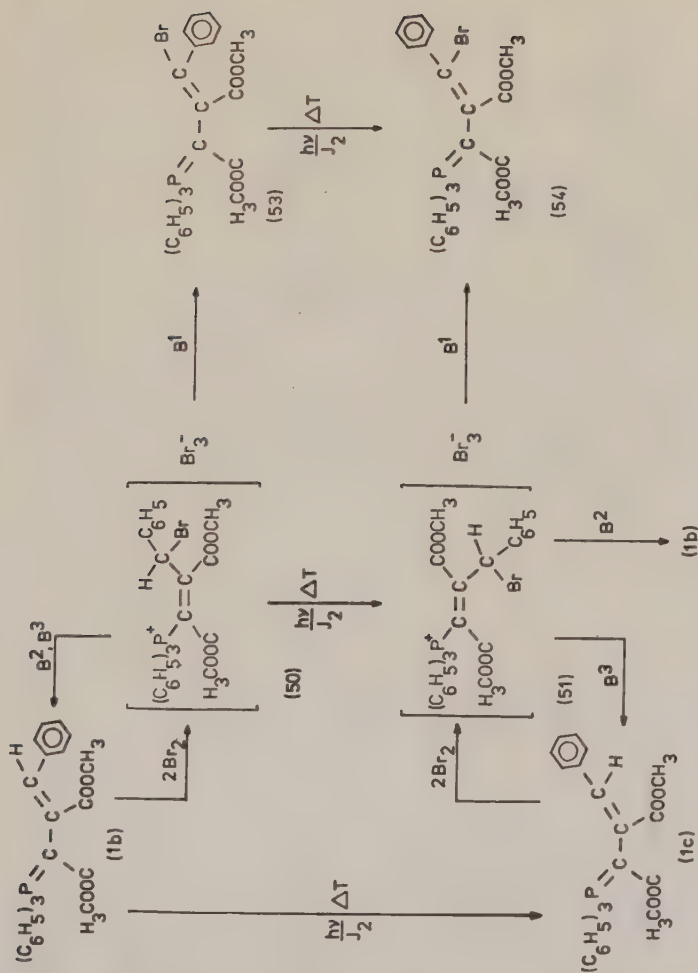
Oxidativer Abbau von 1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenylphosphonium-bromid (56) mit Brom zu 2-Carbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenylphosphonium-bromid (57)



Reaktionsschema V:

Bildung der Salze (50) und (51) und deren Zersetzung durch Basen

- Basen: B¹
- 1) KOCH₃/C₆H₆
 - 2) Al₂O₃ bas. Akt. I/CH₂Cl₂
 - 3) NaOH/H₂O
 - 4) CH₃OH
 - 5) Ylid (1b) bzw. (1c)
- B²
- 1) Pyridin
 - 2) Zink/Pyridin
 - 3) Magnesium/Äther
- B³
- 1) Natriumamid/Ammoniak
 - 2) KJ/CH₃OH



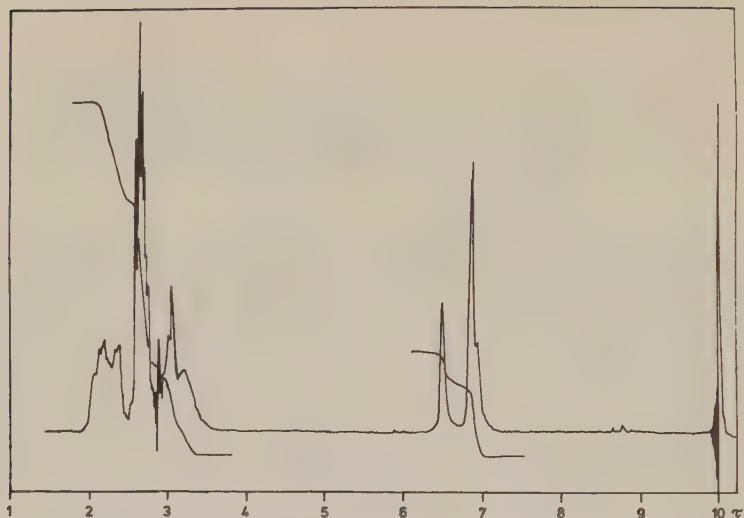


Abb. XX: NMR-Spektrum von 1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (53) bzw. (54)

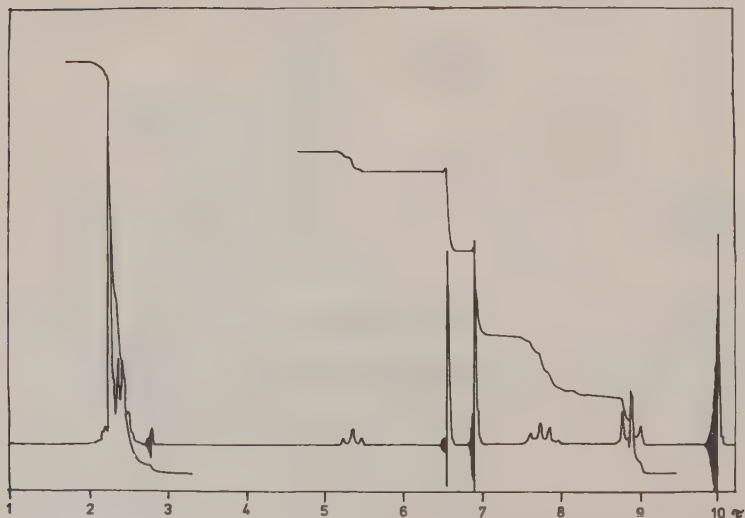
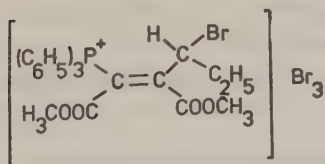


Abb. XXI: NMR-Spektrum von **2**-1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-äthyl-propen(1)yl-triphenylphosphonium-perbromid (58)

Eine Erklärung, warum J^- , Metalle wie Zink und Magnesium und Stickstoffbasen die Bildung von (53) bzw. (54) unterbinden, ist wohl darin zu sehen, daß diese das Br^+ -Kation schneller abfangen und fester binden können. Stöchiometrische Brom-Pyridin-Addukte sind schon seit langem bekannt.⁸⁷⁾ Die Frage, wie (53) bzw. (54) aus (50) bzw. (51) gebildet wird, ist noch nicht geklärt. Sie soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Das Ylid (53) kann in (54) umgelagert werden. Beide Ylide unterscheiden sich im Schmelzpunkt, im UV-Spektrum und im NMR-Spektrum hinsichtlich ihrer Estersignale bei tieferen Temperaturen. Eine genaue Zuordnung bezüglich ihrer Stereochemie ist noch nicht möglich.

Das Ylid (15b) kann man bei -80° ebenfalls bromieren und kommt zu dem Salz (58). Versucht man dieses abzubauen, so findet man selbst bei tiefen Temperaturen nur Zersetzungsprodukte.



(58)

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen mit instabilen Yliden wurden unter nachgereinigtem und trockenem Stickstoff ausgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korregiert, ebenso wie die Siedepunkte.

Für die NMR-Spektren standen drei Spektrometer der Firma JEOL, Tokyo, zur Verfügung:

A 60, C 60, PS 100

gemessen wurde in CDCl_3 -Lösung, mit TMS als innerer Standard.

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten zwei Beckmann-Geräte: IR 5A und IR 12

Das Ramanspektrum wurde mit einem Coderg PH 1 aufgenommen; (He-Ne-Laser, ca. 70 mW)

Für die Aufzeichnung der UV-Spektren wurde ein Leitz Unicam SP 800 verwendet.

Die C,H-Analysen wurden mit einem "C,H,N-Micromonar" von der Firma Heraeus durchgeführt.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH-4B aufgenommen.

Die photochemischen Umlagerungen erfolgten mit der Hg-Hochdrucklampe TQ 81 NS (300 W) Quarzlampen GmbH, Hanau.

Als stationäre Phase, bei der säulenchromatographischen Reinigung der Phosphorane, wurde Aluminiumoxid neutral der Firma Woelm eingesetzt.

3.1. Darstellung der Phosphonium-Salze

Die einzelnen Herstellungsverfahren sind in der Literatur beschrieben und in Tabelle V angegeben.

Die Salze werden durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphin in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten.

Die neu beschriebenen Phosphonium-Salze (5), (6) und (7) werden in Benzol oder besser in Dimethylformamid (DMF) hergestellt.

Man löst 262 g (1 Mol) Triphenylphosphin in 600 ml DMF und gibt 1,1 Mol Alkylhalogenid dazu. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Ist die Reaktion angesprungen, dann deckt die Reaktionswärme den Energiebedarf.

Das Salz (12) wird durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten gewonnen. Die Salze werden zweimal mit Methylenchlorid/Essigester umgefällt. Besonderer Wert ist auf die Abwesenheit von Triphenylphosphin zu legen, da dieses mit Acetylendicarbonsäuredimethylester reagiert.⁸⁸⁾ Dies kann man leicht mit einer sehr empfindlichen Tüpfelreaktion überprüfen.⁶⁴⁾

Die gereinigten Salze werden noch einige Stunden im Hochvakuum bei 60 bis 80° von Lösungsmittelresten befreit.

3.2. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphorane

Aus den Phosphonium-Salzen wurden die Phosphorane nach zwei Verfahren hergestellt:

- 1) Natriumamid-Methode⁹⁾
- 2) NaOH/Wasser¹¹⁾

Die jeweilige Darstellungsmethode ist in Tabelle VII angegeben.

1) Natriumamid-Methode

In einem Schlenkrohr, das mehrfach mit Stickstoff gespült wurde, kondensiert man 200 bis 300 ml Ammoniak ein. Man gibt eine Spatelspitze Eisen(III)-nitrat dazu. Bei Zugabe von 2,5 g (110 mMol) gereinigtem Natrium bildet sich eine blaue Lösung, die sich nach 15 bis 20 Minuten entfärbt, wobei Natriumamid entsteht. Zu dieser Suspension gibt man 100 mMol Phosphoniumsalz und läßt das Ammoniak abdampfen. Der trockene Rückstand wird mit trockenem Benzol ausgekocht und die anorganischen Salze durch Filtrieren unter Stickstoffschutz aus der Lösung entfernt.

2) Alkalihydroxid-Methode

Resonanzstabilisierte Phosphorane lassen sich in wässriger Phase herstellen. Man löst Phosphonium-Salz in kaltem Wasser und gibt portionsweise kalte, verdünnte NaOH bis zur deutlich alkalischen Reaktion der Lösung dazu. Das Phosphoran scheidet sich sofort ab. Den Niederschlag kann man durch Filtrieren oder besser durch Ausschütteln mit Methylenchlorid abgetrennt werden. Die Methylenchlorid-Lösung wird sooft mit Wasser gewaschen, bis keine Lauge mehr nachweisbar ist, dann wird mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das Ylid durch Trocknen im Vakuum Methylenchlorid-Resten befreit.

3.3. Darstellung der Acetylen-carbonsäureester

Acetylen-carbonsäureester verursachen auf der Haut Allergien, die sich zunächst in Nesseln, dann in einer Rötung der Haut und schließlich in Wasserblasen äußern.⁸⁹⁾

Beim Arbeiten mit diesen Verbindungen ist es zweckmäßig jeden Hautkontakt zu vermeiden! Die Dämpfe reizen zu Tränen! Eine eventuell betroffene Stelle wäscht man sofort mit Äthanol.

(29) Acetylen-carbonsäuremethylester⁹⁰⁾

Acetylen-carbonsäure

Die angegebene Ausbeute von 78 % wird nur erreicht, wenn man den Ansatz der CrO_3 -Oxidation mindestens 14, besser 20 Stunden rührt.

Acetylen-carbonsäuremethylester

Veresterung mit methanolischer Schwefelsäure. Die Lösung bleibt 3 bis 4 Tage stehen, wird dann in Wasser geschüttet und 5 x mit Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete und entsäuerte Äther-Lösung muß über eine Kolonne fraktioniert werden, wegen der leichten Flüchtigkeit des Esters.

(30) Tetrolsäuremethylester⁹¹⁾

Ansätze von 100 mmol und mehr werden besser in einer Destillationsapparatur im Wasserstrahlvakuum pyrolysiert. Der Ester ist dann nur noch mit etwas Benzol verunreinigt.

(31) Phenylpropionlsäuremethylester

Dibromhydrozimtsäure⁹²⁾

Phenylpropionlsäuremethylester⁹³⁾

(32) tert. Butylpropionlsäuremethylester

Die Darstellung erfolgt analog Tetrolsäuremethylester.⁹¹⁾

67 g (200 mMol) Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran werden durch Erwärmen in 500 ml trockenem Benzol gelöst. Dazu gibt man 11 g (100 mMol) frisch destilliertes Pivlinsäurechlorid und erhitzt mindestens 30 Stunden unter Rückfluß. Die Apperatur wird zweckmäßig mit einem CaCl_2 -Rohr verschlossen. Dann filtriert man das Salz ab und engt die benzolische Phase bis zu einem zähflüssigen Rückstand ein. Dieser wird aus einem 250 ml Kolben über eine Brücke im Wasserstrahlvakuum pyrolisiert. Das Ölbad wird langsam auf 220° erhitzt und die Vorlage gut gekühlt. Der Ester enthält noch etwas Benzol.

Sdp. $68-70^\circ\text{C}/15$ Torr Ausbeute 8,5 g (61 %)

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140,17)	Ber. C	68.55	H	8.62
	Gef.	68.27		8.75

NMR-Spektrum (CDCl_3): OCH_3 6.30 (s)
tert.Bu 8.75 (s)

IR-Spektrum (Film): 2970 (C-H), 2257 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1718 ($\text{C}=\text{O}$),
1481, 1439 (C-H), 1282, 1232, 830,
760 (C-C) cm^{-1}

(33) Acetylendicarbonsäuredimethylester

1.2-Dibrombernsteinsäure⁹³⁾

Die rohe Dibrombernsteinsäure nicht mit kaltem Wasser nachwaschen, sondern auf einer Lage Filterpapier ausgebreitet an der Luft trocknen lassen. Bei einem Ansatz von 200 g (1,7 Mol) Fumarsäure ist damit eine Verbesserung der Ausbeute um 50 g (10 %) zu erreichen.

Anstelle von Fumarsäure eignet sich ebensogut Maleinsäure.

Mono-Kalium-Salz der Acetylendicarbonsäure⁹⁴⁾

Acetylendicarbonsäuredimethylester⁹⁵⁾

3.4. Umsetzungen von Triphenylphosphoranen mit Acetylcabonsäureestern

3.4.1. Umsetzungen³⁾

Man gibt zu einer benzolischen Ylid-Lösung, die man nach (3.2.) hergestellt hat, unter Rühren und bei Kühlung mit Eiswasser eine äquivalente Menge des jeweiligen Acetylcabonsäureesters, in der 10-fachen Menge Benzol gelöst langsam dazu. Erwärmen ist nur bei Ansätzen mit den Yliden (10a), (11a) und (12a) erforderlich. Nach einer halben Stunde wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das zähe Öl oder der Kristallbrei wird in möglichst wenig Essigester heiß gelöst. Die Verbindungen scheiden sich erst nach Stunden kristallin ab.

3.4.2. Reinigung

2 g Roh-Ylid wird in möglichst wenig Essigester heiß gelöst und die abgekühlte Lösung über eine Säule mit folgenden Abmessungen gereinigt:

Säulendurchmesser: 2cm

Säulenhöhe: 50 cm

Füllhöhe: 20 cm

Füllung: Al_2O_3 neutral Akt. I, eingeschlämmt
in Essigester

Es wird mit Essigester eluiert und die Lösung eingengt. Die so erhaltenen Phosphorane sind analysenrein.

3.4.3. Umlagerungen an der C=C-Doppelbindung

5 g Phosphoran wird in 50 ml CHCl_3 gelöst, einige Kristalle J_2 dazugegeben und die Lösung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird mit einer Hg-Hochdruck-Lampe (365 m μ) bestrahlt. Die erkaltete, meist stark gefärbte Lösung, wird mindestens auf die Hälfte eingengt und über eine Säule von folgenden Abmessungen gereinigt:

Säulendurchmesser: 2 cm

Säulenhöhe: 50 cm

Füllhöhe: 25 cm

Füllung: Al_2O_3 neutral Akt. I, eingeschlämmt
in Essigester

Die Phosphorane werden so analysenrein erhalten.

3.4.4. Ausbeuteberechnung

Die Ausbeuten beziehen sich auf jeweils 100 mMol Phosphonium-Salz oder 100 mMol stabiles Phosphoran.

Tabelle XVI: C-H-Analysen, Schmelzpunkte, Ausbeute und Farbe der hergestellten Triphenylphosphorane

Ylid Nr.	Brutto- Formel	Mol. Gew.	C		H		Schmp. °C	Ausbeute		Farbe	Lit.
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.		g	%		
1	$C_{31}H_{27}O_4P$	494.56	75.29	75.28	5.67	5.65	186	40.6	82	gelb.	1)
								42.0	85	gelb	1)
2	$C_{32}H_{29}O_4P$	508.56	75.57	75.68	5.70	5.72	198	40.2	79	gelb	
								44.0	87	gelb	
3	$C_{32}H_{29}O_4P$	508.56	75.57	75.54	5.70	5.69	163	38.5	74	gelb	
								43.5	86	gelb	
4	$C_{32}H_{29}O_4P$	508.56	75.57	75.21	5.70	5.80	215	34.5	68	gelb.	
								41.6	82	gelb	
5	$C_{33}H_{31}O_4P$	522.58	75.84	75.61	5.97	5.98	176	33.8	65	gelb	
								42.5	81	gelb	
6	$C_{34}H_{33}O_4P$	536.61	76.10	76.01	6.19	6.13	187	30.6	57	gelb	
								42.5	79	gelb	

7	b c	$C_{35}H_{35}O_4P$	550.64	76.34	76.51	6.40	6.48	176	37.4	68	gelb	
8	b c	$C_{35}H_{29}O_4P$	544.59	77.19	77.39	5.36	5.46	197	40.0	73	gelb	
9	b c	$C_{31}H_{26}NO_6P$	539.53	69.02	68.85	4.85	4.98	230	31.0	58	rot	
10	b	$C_{32}H_{29}O_4P$	508.50	75.58	75.58	5.75	5.89	227	39.5	78	farblos	1)
12	b	$C_{38}H_{33}O_4P$	584.65	78.07	78.06	5.68	5.65	224	41.5	71	gelb	
14	b c	$C_{26}H_{25}O_4P$	432.41	72.21	72.52	5.83	5.94	177	34.5	78	farblos	1)
15	b c	$C_{27}H_{27}O_4P$	446.48	73.63	73.60	6.09	6.05	158	36.0	77	farblos	
16	b	$C_{27}H_{27}O_4P$	446.48	72.64	73.13	6.09	6.12	170	26.3	59	farblos	
17	b	$C_{29}H_{31}O_4P$	474.53	73.38	73.60	6.58	6.71	162	12.5	27	farblos	
18	b c	$C_{26}H_{25}O_4PS$	464.52	67.33	67.13	5.43	5.58	176	26.0	56	hellgelb	
					67.31		5.48	197	32.0	68	gelb	

19	b c	$C_{31}H_{27}O_4PS$	526.58	70.71	70.61 70.52	5.16	5.18 5.07	168 148	31.0 34.0	61 65	gelb farblos	
20	b c	$C_{27}H_{25}O_6P$	476.47	68.06	68.28 68.18	5.28	5.46 5.31	156 112	22.0 39.0	47 62	orange orange	
21	b	$C_{28}H_{27}O_8P$	490.49	68.50	68.72	5.54	5.70	70	23.0	45	orange	
25	b	$C_{29}H_{25}O_4P$	468.49	74.35	74.07	5.37	5.20	157	23.0	49	gelb	
34		$C_{29}H_{25}O_2P$	436.49	79.80	79.56	5.77	5.69	75	28.0	64	gelb	
39		$C_{30}H_{27}O_2P$	450.52	79.98	79.70	6.09	5.99	184	25.0	56	orange	
40		$C_{35}H_{29}O_2P$	512.59	82.01	81.97	5.70	5.58	197	37.0	72	hellgelb	
41		$C_{35}H_{29}O_2P$	512.59	82.01	82.06	5.70	5.74	137	38.0	75	hellgelb	

Die Ausbeuten der umgelagerten Ylide beziehen sich auf jeweils 100 mMol zur Umlagerung eingesetztes Ylid.

3.4.5. Eigenschaften

Die Farbe der Verbindungen schwankt zwischen farblos über gelb bis rot. Die meisten Ylide sind an der Luft beständig. Sie sind nicht löslich in Wasser, eine Zersetzung durch Wasser tritt nicht ein. Sie lösen sich sehr gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , gut in Benzol, Aceton, Essigester und Alkohol, wenig in CCl_4 , Äther, Petroäther und Cyclohexan. Die spektralen Meßwerte der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle VIII angegeben. C-H-Analysen, Schmelzpunkte und Farbe sind in Tabelle zusammengestellt.

3.5. Protonierung

3.5.1. Protonierung in Eisessig

Man löst 4,9 g (10 mMol) Z-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenylpropyliden-triphenylphosphoran (1b) in 50 ml Eisessig. Man gibt dazu 12,2 g (10 mMol) NaClO_4 , gelöst in Methanol, und engt mindestens auf die Hälfte ein. Durch portionsweise Zugabe von Essigester scheidet sich das Salz ab. Es wird noch einmal aus CH_2Cl_2 /Essigester umgefällt. Ausbeute 5,65 g (95 %), Schmelzpunkt 176° . Stabil an trockener Luft, wird durch Wasser langsam zersetzt, löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Alkohol.

$[\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}]$	ClO_4 (595.0)	Ber. C 62.56	H 4.74
		Gef. C 62.78	H 4.85

Spektrale Werte siehe Tabelle

3.5.2. Protonierung mit HClO_4

Man löst 10 mMol Ylid in 50 ml CH_2Cl_2 und gibt bei guter Kühlung und Rühren die abgemessene Menge 70 % HClO_4 tropfenweise dazu. Nach einigen Minuten entfernt man das Wasser mit etwas Na_2SO_4 , filtriert, engt ein und fällt das Salz mit Essigester. Es wird noch einmal aus CH_2Cl_2 /Essigester umgefällt. Nach dieser Methode wurde aus E-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-propenyliden-triphenylphosphoran (1c) das Salz (43) mit einer Ausbeute von 5.35 g (90 %) hergestellt, Schmelzpunkt 183° . Stabil an trockener Luft, wird durch Wasser langsam zersetzt, löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Alkohol.

$[\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}] \text{ClO}_4$ (595.0)	Ber. C 62.56	H 4.74
	Gef. C 62.73	H 4.66

Spektrale Werte siehe Tabelle

Das Salz läßt sich auch durch Umlagerung nach dem unter (3.4.3.) beschriebenen Verfahren herstellen.

3.6. Decarboxylierung

Man erhitzt 10 mMol Ylid in etwa 100 ml Eisessig 15 Minuten unter Rückfluß, gibt zu der erkalteten Lösung 12.2 g (10 mMol) NaClO_4 , gelöst in Methanol dazu und fällt mit Essigester. Das Salz wird noch einmal aus CH_2Cl_2 /Essigester umgefällt. Ansatz, Ausbeute und Analysenwerte sind der Tabelle zu entnehmen. Spektrale Werte sind in Tabelle XIII zusammengestellt. Die Salze sind löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Wasser.

Tabelle XVII: C-H-Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeute der 2-Carbomethoxy-3-aryl(alkyl)-triphenylphosphonium-perchlorate

Ylid Nr.	Brutto - Formel	Mol. Gew.	C		H		Schmp. °C	Ausbeute	
			ber.	gef.	ber.	gef.		g	%
44	$[C_{29}H_{26}O_2P]ClO_4$	535.94	64.99	64.87	4.70	4.66	173	3.9	73
45	$[C_{29}H_{26}O_2P]ClO_4$	535.94	64.99	64.92	4.70	4.73	189	4.1	76
46	$[C_{33}H_{28}O_2P]ClO_4$	587.01	67.52	67.73	4.80	4.88	166	4.6	78
47	$[C_{25}H_{26}O_2P]ClO_4$	488.91	61.41	61.23	4.36	4.39	137	3.1	62
48	$[C_{25}H_{26}O_2P]ClO_4$	488.91	61.41	61.37	4.36	4.45	178	3.2	65

Die Ausbeute ist jeweils auf 10 mMol Phosphoran berechnet.

3.7. Bromierung

Z- und E-1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propen(1)yl-triphenylphosphonium-perbromid (50), (51)

Z- und E-1-Brom-1,2-dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenylphosphonium-perbromid (49), (52)

In einem kleinen Schlenkrohr werden 4,9 g (10 mmol) Z- oder E-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (1b,c) in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und durch ein Kältebad auf die gewünschte Temperatur gebracht. Um Feuchtigkeit fernzuhalten wird unter Stickstoff gearbeitet. Bei schnellem Rühren tropft man rasch 3,2 g (20 mmol) Brom in 20 ml CH_2Cl_2 zu und fällt das Salz mit Essigester und dekantiert die Lösung. Das ölige Rohprodukt wird aus CH_2Cl_2 /Essigester umgefällt. Arbeitstemperatur, Ausbeute, Zersetzungspunkte und C-H-Analysen sind in der Tabelle XVII angegeben. Die roten Kristalle sind beständig an trockener Luft, leicht löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , unlöslich in CCl_4 , Benzol, Essigester, Äther.

1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-äthyl-propen(1)yl-triphenylphosphonium-perbromid (58)

Aus 4,4 g (10 mmol) 1,2-Dicarbomethoxy-3-äthyl-propyliden-triphenylphosphoran (15b) läßt sich mit 3,2 g (20 mmol) analog nach obiger Vorschrift bei -80° das Salz (58) erhalten. Der Zersetzungspunkt liegt bei 102° , die Ausbeute beträgt 4,4 g (58 %). Die roten Kristalle sind an trockener Luft beständig, löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , unlöslich in CCl_4 , Benzol, Essigester und Äther.

$[\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BrO}_4\text{P}] \text{Br}_3$	(766.12)	Ber.	C 42.33	H 3.55
		Gef.	C 42.23	H 3.56

3.8. Zersetzung der bromhaltigen Salze

Z- und E-1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propen(1)yl-
triphenylphosphonium-perbromid (50) und (51)

Z- und E-1-Brom-1,2-dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-
triphenylphosphonium-perbromid (49) und (52)

3.8.1. Zersetzung mit Basen

Basen-Gruppe B¹

1) KOCH₃/Benzol

Man suspendiert 8,1 g (10 mmol) Salz in 100 ml trockenem Benzol und gibt 7,5 g (11 mmol) KOCH₃ dazu, sobald die rote Farbe verschwunden ist wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert.

aus (49): 3,7 g (65 %) (54)

(50): 3,5 g (61 %) (54)

(51): 3,5 g (61 %) (53)

(52): 3,4 g (59 %) (53)

2) Al₂O₃ basisch. Akt. I / Methylenchlorid

Man löst 8,1 g (10 mmol) Salz in möglichst wenig Methylenchlorid und bringt diese Lösung auf eine Säule (2 cm Durchmesser, 15 cm Füllhöhe Al₂O₃ bas. Akt I) und eluiert mit Essigester oder Benzol. Der Rückstand der eingegangenen Lösung wird aus Essigester umkristallisiert.

aus (49): 3,4 g (59 %) (54)
(50): 3,6 g (62 %) (54)
(51): 3,6 g (62 %) (53)
(52): 3,2 g (55 %) (53)

3) NaOH/Wasser

Man löst 8,1 g (10 mMol) Salz in 50 ml verdünnter Natronlauge, schüttelt mit Benzol aus, trocknet mit Na_2SO_4 , engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Essigester um.

aus (49): 1,2 g (21 %) (54)
(50): 1,7 g (30 %) (54)
(51): 1,1 g (19 %) (53)
(52): 1,4 g (25 %) (53)

4) CH_3OH

Man löst 8,1 g (10 mMol) Salz in 25 ml Methanol, gießt in 200 ml Wasser, schüttelt mit Benzol aus, trocknet mit Na_2SO_4 , engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Essigester um.

aus (49): 4,1 g (72 %) (54)
(50): 3,8 g (66 %) (54)
(51): 3,9 g (69 %) (53)
(52): 4,2 g (73 %) (53)

5) Umsetzung mit Z- bzw. E-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (1b bzw. 1c)

Man löst 8,1 g (10 mMol) (1b) oder (1c) in 25 ml Methylenchlorid und gibt 5 g (10 mMol) (1b) bzw. (1c) dazu und fällt mit Äther das Salz (55) aus. Man dekantiert von dem öligen Rückstand ab und fällt

diesen mit Methylenchlorid/Essigester um. Die abgossene Lösung wird eingengt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert.

aus (49): 2,1 g (36 %)	(54)	1,8 g (31 %)	(55)
(50): 2,0 g (31 %)	(54)	1,7 g (29 %)	(55)
(51): 1,9 g (32 %)	(53)	1,8 g (31 %)	(55)
(52): 2,2 g (39 %)	(53)	2,1 g (35 %)	(55)

Bei Umsetzungen mit dem Ylid (1c) kommt man zu den entsprechenden Verbindungen.

Basengruppe B²

1) Pyridin

Man löst 8,1 g (10 mMol) Salz in 20 ml trockenem Pyridin, gießt in 200 ml Wasser, schüttelt mit Benzol aus, trocknet mit Na₂SO₄, engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Essigester um.

aus (49): 3,4 g (68 %)	(1b)
(50): 3,5 g (71 %)	(1b)
(51): 3,1 g (61 %)	(1b)
(52): 3,2 g (64 %)	(1b)

2) Zink/Pyridin

Zu einer gut gerührten Suspension von 2 g Zink-Staub in 20 ml trockenem Pyridin gibt man 8,1 g (10 mMol) und arbeitet wie unter 1) angegeben auf.

aus (49): 3,5 g (71 %)	(1b)
(50): 3,6 g (73 %)	(1b)
(51): 3,3 g (66 %)	(1b)
(52): 3,5 g (71 %)	(1b)

3) Magnesium/Äther

In einen Rundkolben mit 50 ml trockenem Äther gibt man 2 g Magnesium-Späne und 8,1 g (10 mMol) Salz, verschließt mit einem Trockenrohr und rührt den Ansatz 8 Tage. Dann filtriert man, wäscht den Rückstand mit Benzol, engt die vereinigten Lösungen ein und kristallisiert den Rückstand aus Essigester um.

aus (49): 1,1 g (22 %) (1b)

(50): 1,4 g (28 %) (1b)

Basengruppe B³

1) Natriumamid/Ammoniak

In eine Lösung von Natriumamid⁹⁾, hergestellt aus 0,5 g (22 mMol) Natrium und 50 ml flüssigem Ammoniak, gibt man langsam 8,1 g (10 mMol) Salz. Wenn das Ammoniak verdampft ist, behandelt man den Rückstand mit Benzol, filtriert, engt ein und kristallisiert aus Essigester um.

aus (49): 2,6 g (51 %) (1b)

(50): 2,3 g (47 %) (1b)

(51): 1,2 g (24 %) (1c)

(52): 2,1 g (42 %) (1c)

2) Kaliumjodid/Methanol

Zu 25 ml kalter, gesättigter, methanolischer Kaliumjodid-Lösung gibt man 8,1 g (10 mMol) Salz, gießt den Ansatz in 200 ml Wasser und gibt soviel verdünnte KOH dazu, bis die Lösung entfärbt ist, schüttelt mit Benzol aus, trocknet mit Na₂SO₄, filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Essigester um.

aus (49): 2,5 g (50 %) (1b)
(50): 2,6 g (51 %) (1b)
(51): 2,4 g (49 %) (1c)
(52): 1,7 g (34 %) (1c)

3.8.2. Abbau-Produkte

Bei der Zersetzung unter den in (3.8.1.) beschriebenen Bedingungen findet man vier stabile Ylide:

Z- und E-1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (1b) und (1c) und die zwei neuen Ylide Z- und E-1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (53) und (54), deren sterische Anordnung noch ermittelt wird.

1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propyliden-triphenylphosphoran (53)

Schmp. 215° C

Ausbeute: (siehe 3.8.1.)

$C_{31}H_{26}BrO_4P$ (573.43)

Ber. C 64.92 H 4.57

Gef. C 65.15 H 4.65

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1.9 - 3.5 T(m) Aromatenprotonen
6.5 - 7.0 (m) OCH_3

IR-Spektrum (KBr): 3030, 2910 (C-H), 1709, 1626 (C-O),
1435, 995 (P-C), 770 - 670 (C-H) cm^{-1}

UV-Spektrum (Äthanol): max. 225 m log 4.47
265 (sh)
360 3.38

MS-Spektrum: m/e 573

Eigenschaften: gelbe Kristalle, stabil an der Luft,
leicht löslich in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Benzol, Aceton, Essig-

ester und Alkohol, wenig löslich in Äther, Petrol-
äther, unlöslich in Wasser.

1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propyliden-
triphenylphosphoran (54)

Schmp. 213° C

Ausbeute: (siehe 3.8.1.)

$C_{31}H_{26}BrO_4P$ (573.43)

Ber. C 64.92 H 4.57

Gef. C 65.00 H 4.63

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1.9 - 3.4 (m) γ Aromatenprotonen
6.5 - 7.0 (m) OCH_3

IR-Spektrum (KBr): 3030, 2910 (C-H), 1709, 1626 (C=O),
1435, 995 (P-C), 770 - 670 (C-H) cm^{-1}

UV-Spektrum (Äthanol): max. 226 m log 4.56
267 3.98
360 3.43

MS-Spektrum: m/e 573

Eigenschaften: gelbe Kristalle, stabil an der Luft,
leicht löslich in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Benzol, Aceton, Essig-
ester und Alkohol, wenig löslich in Äther, Petrol-
äther, unlöslich in Wasser.

3.8.3. Nebenprodukte

1) 1,2-Dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenyl-
phosphonium-bromid (56)

Bei der Zersetzung der bromhaltigen Phosphonium-
Salze (49), (50), (51), (52) mit Z- und E-1,2-Di-
carbomethoxy-3-phenyl-propyliden-triphenylphos-
phoran (1b,c) findet man bis zu 35 % von dem Salz
(56), das durch Protonierung mit Bromwasserstoff
entstanden ist.

(vgl. Reaktionsschema und 3.8.1.)

Schmp. 146°C

Ausbeute: 1.7 - 2.1 g

$[\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}]\text{Br}$ (575.43)

(29 - 35 %)

Ber. C 64.78 H 4.90

Gef. C 64.62 H 4.82

NMR-Spektrum (CDCl_3): 1.9 - 3.4 τ (m) Aromatenprotonen
6.40 - 6.85 (m) OCH_3

IR-Spektrum (KBr): 3030, 2910 (C-H), 1724 (C=O),
1439, 995 (P-C), 780 - 670
(C-H) cm^{-1}

Eigenschaften: weißes, hygroskopisches Salz, zersetzt sich an der Luft und im Wasser langsam, leicht löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 .

2) Z-E-2-Carbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenyl-phosphonium-bromid (57)

Bei fast allen Bromierungen von (1b) oder (1c) bei Temperaturen über 0°C findet man wechselnde Mengen von dem Salz (57) in Abhängigkeit von der Zeit der Bromierung. Die Ausbeute beträgt höchstens 0,5 g (1,0 mmol). Weißes, hygroskopisches Salz (Z-E-Iso-mere), löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Wasser, in dem es sich langsam zersetzt.

Schmp. 127°C

$[\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}]\text{Br}$ (517.38)

Ber. C 67.32 H 5.06

Gef. C 67.22 H 4.98

NMR-Spektrum (CDCl_3): 2.0 - 3.4 τ (m) Aromatenprotonen
5.00 (d) (J_{PH} 15Hz)
5.15 (d) (J_{PH} 15Hz) $-\text{CH}_2-$
6.65 (s)
6.85 (s) $-\text{OCH}_3$

IR-Spektrum (KBr): 3030, 2910 (C-H), 1724 (C=O),
1439, 995 (P-C), 780 - 670
(C-H) cm^{-1}

Tabelle XVIII: C-H-Analysen, Schmelzpunkte(Zers.)

Ausbeute und Reaktionstemperatur von

Z-E-1-Brom-1,2-dicarbomethoxy-3-phenyl-allyl-triphenylphosphonium-perbromid

(49) , (52)

und

Z-E-1,2-Dicarbomethoxy-3-brom-3-phenyl-propen(1)yl-triphenylphosphonium-perbromid

(50) , (51)

Bruttoformel: $\left[\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{BrO}_4\text{P} \right] \text{Br}_3$ (814.17)

Salz	C		H		Schmp. °C	Ausbeute		Reaktions- temperatur
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.		g	%	
49	45.73	45.76	3.34	3.40	152	5.0	61	+ 10°C
50		45.72		3.44	156	6.2	76	- 30 bis -40
51		45.68		3.45	160	5.8	72	- 30 bis -40
52		45.73		3.41	155	4.8	59	+ 10

Zusammenfassung

Acetylen-carbonsäureester reagieren mit Triphenylphosphinalkylenen II über einen Vierringmechanismus zu neuen, stabilen Phosphinalkylenen III

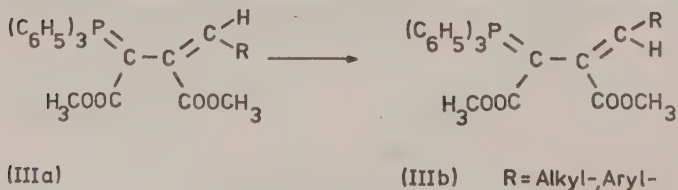


$\text{R}' = \text{Alkyl-}, \text{Aryl-}, -\text{COOCH}_3$

$\text{R}'' = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{COOCH}_3$

Bei einer Reihenuntersuchung zeigte sich eine Abstufung der Reaktivität der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in Abhängigkeit von der Stereochemie und der Reaktivität der umgesetzten Phosphorane.

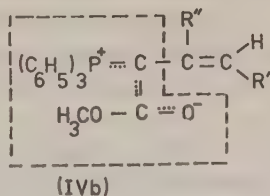
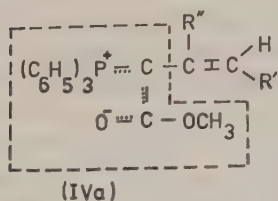
Die untersuchte Reaktion ist stereospezifisch, und zwar wird in allen Fällen das Phosphoran IIIa mit *E*-Konfiguration gebildet. Das *Z*-Isomere kann durch photochemische, in einigen Fällen auch durch thermische Umlagerung erhalten werden.



Der Mechanismus der Umlagerung wurde diskutiert. Anhand von Modellen läßt sich zeigen, daß die Umlagerung analog α -Alkyl-Zimtsäuren abläuft.

Wird in Ylid II das H-Atom durch einen Rest R' ersetzt, so entsteht eine sterisch einheitliche, nicht umlagerbare Verbindung, deren Stereochemie noch nicht geklärt ist. Sind die Reste R und R' chemisch sehr ähnlich (z. B. Phenyl-, p-Tolyl-), so entsteht ein Z-E-Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 1.

Zur Untersuchung der Isomeren wurde die Kernresonanz-Spektroskopie benutzt. Auf Grund der unterschiedlichen Signallagen des olefinischen Protons läßt sich eine einwandfreie Zuordnung treffen. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren ließ sich die Energiebarriere der behinderten Rotation in den Phosphanen IVa und IVb ermitteln.



R' = Alkyl-, Aryl-, -COOCH₃

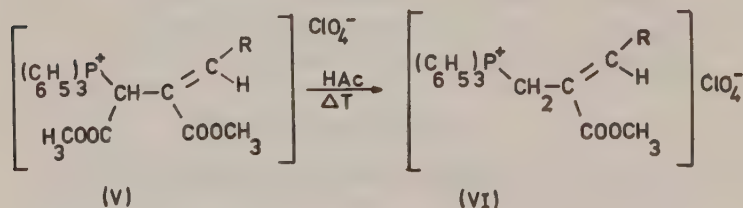
R'' = -H, -CH₃, -C₆H₅, -COOCH₃

Es ergibt sich allgemein, daß die Energiebarriere bei den E-konfigurierten Reaktionsprodukten niedriger ist als bei den umgelagerten, Z-konfigurierten Produkten. Dies kann als Hinweis auf den größeren Betain-Charakter der umgelagerten Form betrachtet werden, ein Charakte-

ristikum das sich auch aus der Röntgenstrukturanalyse in Form größerer P-C- und C-O-Abstände ergibt. So werden in der durchkonjugierten *E*-Form geringere P=C- und C-O-Abstände im Betateil und ein größerer C=C-Abstand gemessen. In der *Z*-Form, in der, wie die Betrachtung am Modell zeigt, eine durchgehende Konjugation erheblich erschwert ist, liegen umgekehrte Verhältnisse vor.

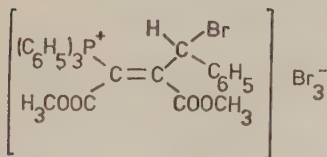
Die Abstufung der Reaktivität der Ylide III zeigt sich in ihrem Verhalten gegenüber Säuren. Nur die Ylide IIIa können mit organischen Säuren wie Eisessig zu den Salzen V protoniert werden, zur Salzbildung aus den Yliden IIIb sind Mineralsäuren nötig. Dieser Unterschied beruht auf verschiedener Basizität der Phosphorane und findet seine Bestätigung in den unterschiedlichen P=C-Abständen.

Die so erhaltenen Salze V fallen als instabile Öle an. Werden sie jedoch in Perchlorate übergeführt, so erhält man stabile, gut kristalline Verbindungen. Durch Erhitzen in Eisessig werden die Salze Va und Vb unter Abspaltung der α -Estergruppe zu den Salzen VI abgebaut.

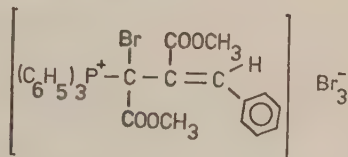


R = Alkyl-, Aryl-

Versuche, die Phosphorane an der Ylidfunktion zu bromieren, führten in Abhängigkeit von der Temperatur zu unterschiedlichen Ergebnissen. Wird die Bromierung bei -30° und tieferen Temperaturen durchgeführt, so resultieren in γ -Stellung bromierte Phosphoniumsalze VII.



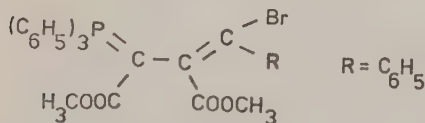
(VII)



(VIII)

Bromiert man hingegen bei Temperaturen um 20° , so erhält man in α -Stellung bromierte Salze VIII. Arbeitet man bei Zwischentemperaturen, so werden Salzgemische aus VII und VIII gebildet.

Durch die Einwirkung von Enthalogenisierungsmitteln wie Pyridin, Zink/Pyridin, Magnesium/Äther, Natriumamid/Ammoniak und Methanol/Kaliumjodid auf VII und VIII werden die Ausgangsylide III zurückerhalten. Bei der Reaktion mit Basen wie Kaliummetholat in Benzol oder verdünnter wässriger Natronlauge entstehen dagegen bromhaltige Phosphorane der Struktur IX.



(IX)

Der Mechanismus dieser Reaktion und die Stereochemie der Verbindung IX bedürfen zu ihrer entgültigen Klärung noch weiterer Versuche.

5. Literaturverzeichnis

- 1) H. J. Bestmann und O. Rothe
Angew. Chem. 76, 569 (1964)
Intern. Edition 3, 512 (1964)
- 2) H. J. Bestmann
Angew. Chem. 77, 855 (1965)
- 3) O. Rothe
Dissertation T. H. München (1966)
- 4) H. Burzlaff und U. Lingner
Acta Cryst. (1974) im Druck
- 5) G. Wittig und U. Schöllkopf
Chem. Ber. 87, 1318 (1954)
- 6) U. Schöllkopf
Angew. Chem. 71, 260 (1959)
- 7) H. J. Bestmann
Angew. Chem. 77, 609 (1965)
- 8) H. Pommer
Angew. Chem. 72, 811 (1960)
- 9) G. Wittig und M. Schlosser
Tetraheron 18, 1023 (1962)
- 10) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner
Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)
- 11) O. Isler
Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957)
- 12) R. Greenwald
J. Am. Chem. Soc. 47, 2002 (1925)
- 13) G. Märkl
Tetrahedron Lett. 1961, 811
E. Vilsmaier
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1967

- 14) H. J. Bestmann
Chem. Ber. 95, 58 (1962)
- 15) J. C. Bart
J. Chem. Soc. (B) 1969, 350
- 16) J. Daly und P. Wheatly
J. Chem. Soc. (A) 1966, 1703
- 17) J. Daly
J. Chem. Soc. (A) 1967, 1913
- 18) F. S. Stevens
J. Chem. Soc. 1965, 5658
- 19) F. S. Stevens
J. Chem. Soc. 1965, 5640
- 20) P. J. Wheatly
J. Chem. Soc. 1965, 5785
- 21) A. T. Vincent und P. J. Wheatly
J. Chem. Soc. (A) 1972, 617
- 22) G. Chioccola und J. Daly
J. Chem. Soc. (A) 1968, 568
- 23) T. C. Mak und J. Trotter
Acta Cryst. 18, 81 (1965)
- 24) H. J. Bestmann
Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965)
- 25) H. J. Bestmann und O. Kratzer
Chem. Ber. 95, 1894 (1962)
- 26) M. Schlosser
Angew. Chem. 76, 683 (1964)
- 27) M. Schlosser und K. F. Christmann
Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967)
- 28) M. Schlosser, K. F. Christmann und A. Piskala
Chem. Ber. 103, 2820 (1970)

- 29) H. J. Bestmann und F. Seng
Angew. Chem. 74, 154 (1962)
- 30) H. J. Bestmann und G. Joachim
(unveröffentlicht)
- 31) S. Trippet
J. Chem. Soc. 1962, 4733
- 32) H. J. Bestmann und R. Zimmermann
Chem. Ber. 101, 2185 (1968)
- 33) H. J. Bestmann und R. Zimmermann
(unveröffentlicht)
- 34) H. J. Bestmann und F. Seng
Angew. Chem. 75, 475 (1963)
- 35) E. Ciganek
J. Org. Chem. 35, 3631 (1970)
- 36) E. Zbiral
Tetrahedron Lett. 1964, 3996
- 37) J. B. Hendrickson
J. Am. Chem. Soc. 83, 2018 (1961)
- 38) J. B. Hendrickson, R. Rees und J. F. Templeton
J. Am. Chem. Soc. 86, 107 (1964)
- 39) J. B. Hendrickson, C. Hall, R. Rees und
J. F. Templeton
J. Org. Chem. 30, 3312 (1965)
- 40) G. W. Brown, R. C. Cookson, I. D. R. Stevens,
I. C. W. Mac und J. Trotter
Proc. Chem. Soc. 1964, 87
- 41) G. W. Brown
J. Chem. Soc. 1967, 2018
- 42) ORGANIKUM, 4. Aufl., S. 138
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1964
- 43) C. S. Marvel
J. Am. Chem. Soc. 66, 914 (1944)

- 44) A. Roedig in Methoden der organischen Chemie
(Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 5/4, S. 390
G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1960
- 45) J. B. Hendrickson, L. M. Maddox, J. J. Sims und
H. D. Kaesz
Tetrahedron 20, 449 (1964)
- 46) C. E. Griffin und M. Gordon
J. Organomet. Chem. 3, 414 (1965)
- 47) K. Khaleeluddin und J. M. W. Scott
Chem. Ind. (London) 1966, 1034
- 48) H. A. Staab
Einführung in die theoretische organische Chemie
4. Aufl. S. 255, 292
Verlag Chemie Weinheim 1958
- 49) E. D. Bergmann
J. Chem. Soc. 1968, 1621
- 50) A. W. Johnson und V. L. Kylingstad
J. Org. Chem. 31, 334 (1966)
- 51) A. W. Johnson
J. Org. Chem. 24, 282 (1959)
- 52) D. D. Coffmann
J. Am. Chem. Soc. 51, 3496 (1929)
- 53) D. Seyferth
J. Am. Chem. Soc. 87, 4156 (1965)
- 54) G. Wittig
Chem. Ber. 94, 1373 (1961)
- 55) Ternaki Mukaiyama, Shinichi Fukujama und
Takanobu Kumamoto
Tetrahedron Lett. 1968, 3787
- 56) S. Trippet und D. M. Walker
Chem. Ind. (London) 1960, 933

- 57) H. J. Bestmann und B. Arnason
Chem. Ber. 95, 1513 (1962)
- 58) R. G. Cooks
Tetrahedron 24, 3289 (1968)
- 59) F. Ramirez
J. Am. Chem. Soc. 79, 67 (1957)
- 60) L. Pinck
J. Am. Chem. Soc. 69, 723 (1947)
- 61) H. Staudinger und J. Meyer
Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919)
- 62) L. J. Bellamy
Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution
2. Aufl., Steinkopff-Verlag Darmstadt 1966
- 63) Dausch und Smith
Anal. Chem. 23, 853 (1951)
- 64) H. J. Bestmann und H. Schulz
Liebigs Ann. Chem. 674, 12 (1964)
- 65) J. N. Murrell
Elektronenspektren organischer Moleküle
Hochschultaschenbuch Band 250/250a
Bibliographisches Institut Mannheim 1967
- 66) H. H. Jaffé und Orchin
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy
J. Wiley and Sons, Inc. London 1964
- 67) W. D. Phillips
J. Chem. Phys. 23, 1363 (1955)
- 68) Y. Shvo und H. Shanan-Atidi
J. Am. Chem. Soc. 91, 6683, 6699 (1969)
- 69) A. Mannschreck
Tetrahedron Lett. 1965, 1341

- 70) A. Mannschreck
Angew. Chem. 81, 540 (1969)
- 71) H. J. Bestmann
Tetrahedron Lett. 1966, 3355
- 72) H. J. Bestmann
Tetrahedron Lett. 1969, 2199
- 73) A. J. Speziale und K. W. Ratts
J. Am. Chem. Soc. 85, 2790 (1963)
- 74) K. W. Ratts und A. N. Yao
J. Org. Chem. 31, 1185 (1966)
- 75) J. Casanova und D. A. Rutolo
Chem. Comm. 1967, 1124
- 76) St. H. Smallcombe, R. J. Holland, R. H. Fish
und M. C. Caserio
Tetrahedron Lett. 1968, 5987
- 77) H. Kessler
Angew. Chem. 82, 666 (1970)
- 78) E. Fluck
Die kernmagnetische Resonanz und ihre
Anwendung in der anorganischen Chemie
Springer-Verlag Berlin 1963
- 79) H. S. Gutowsky und G. H. Holm
J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956)
- 80) H. Günther
NMR-Spektroskopie
G. Thieme Verlag Stuttgart 1973
- 81) H. Kessler
Angew. Chem. 82, 237 (1970)
- 82) G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra,
G. Rissmann, M. Rösner und W. Zündorf
Chem. Ber. 105, 3794 (1972)

- 83) A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögte und D. Wild
Chem. Ber. 100, 346 (1967)
- 84) G. Märkl
Che. Ber. 95, 2996 (1962)
- 85) A. J. Speziale und K. W. Ratts
J. Org. Chem. 28, 465 (1963)
- 86) Advances in Inorganic Chemistry and
Radiochemistry Vol. III, S. 133
Academic Press Inc. New York 1961
- 87) Trowbridge und Diehl
J. Am. Chem. Soc. 19, 562 (1897)
- 88) M. A. Shaw und J. C. Tebby
R. S. Ward und D. H. Williams
J. Chem. Soc. 1967, 2442
- 89) M. Grove
Ann. Appl. Biol. 35, 40 (1948)
- 90) V. Wolf
Chem. Ber. 86, 735 (1953)
- 91) G. Märkl
Chem. Ber. 94, 3005 (1961)
- 92) Organic Syntheses, Coll. Vol. IV, S. 961
J. Wiley New York-London 1963
- 93) Organic Syntheses, Coll. Vol. II, S. 515
J. Wiley New York-London 1943
- 94) Organic Syntheses, Coll. Vol. II, S. 10
J. Wiley New York-London 1943
- 95) Organic Syntheses, Vol. 32, 55
J. Wiley New York-London 1952

Lebenslauf

Alois Franz K i r s c h n e r geboren am 17. 3. 1938
als Sohn des Tischlermeisters Alois Kirschner und sei-
ner Frau Johanna, geb. Müller in Niemes, Böhm. Leipa,
C.S.R.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule trat ich in
das Realgymnasium Icking/Wolfratshausen, Obb. ein und
erhielt dort im Juli 1960 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der
Chemie an der Technischen Hochschule München und legte
dort im Dezember 1964 die Diplomchemiker-Vorprüfung
und im Dezember 1968 die Diplomchemiker-Hauptprüfung
ab. Von Januar bis Oktober 1969 führte ich unter Anlei-
tung von Prof. Dr. C. Jutz die Diplomarbeit mit dem Thema:
"über die Reduktion vinyloger Formamidinium-Salze mit
Natriumborhydrid" aus.

Druck: HOGL Erlangen